

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

MINERALOGICAL
JOURNAL
(UKRAINE)

ЖУРНАЛ



36 том
volume

3

ISSN 0204-3548

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
О.М. ПОНОМАРЕНКО (Україна)

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

Завідуюча редакцією
Н.Р. Калмикова

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

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

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

EDITORIAL BOARD

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

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

Head of the Editorial Staff
N.R. Kalmykova

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

EDITORSHIP ADDRESS

34, Palladina Prospect, 03680, Kyiv-142,
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation
of the NAS of Ukraine
Tel. (38044) 424-02-42
Fax (38044) 424-12-70
E-mail: minjourn@ukr.net

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
видане Міністерством юстиції України Серія КВ № 12859-1743 ПР від 16.06.2007 р.

Друкується за постановою редакційної колегії журналу та рішенням Вченої ради
Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
від 04 бересня 2014 р., протокол № 8

Технічний редактор Т.М. Шендерович

Комп'ютерна верстка В.Г. Веденської

Здано до набору 15.08.2014. Підп. до друку 08.09.2014. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 14,18. Обл.-вид. арк. 14,43. Тираж 243 прим. Зам. 3997.

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

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

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

том 36 · 3 · 2014

ЛИПЕНЬ – ВЕРЕСЕНЬ

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

ЗМІСТ

КРЮЧЕНКО Н.О., КУРАЄВА І.В. Едуарду Яковичу Жовинському — 80!	3
Геохімія	
ЖОВИНСКИЙ Э.Я., КРЮЧЕНКО Н.О. Основы поисковой и экологической геохимии	7
КУРАЕВА И.В. Современное состояние и основные проблемы экологической геохимии в Украине	12
КУШНІР С.В., КОСТЬ М.В., ПАНЬКІВ Р.П. Хімічне зв'язування брому органічними речовинами із природних вод (фізико-хімічний аналіз)	21
КРІЛЬ С.Я. Ізотопний склад вуглецю та кисню жильних карбонатів зони Рахівсько-Тисенського розлому Українських Карпат	30
АРТЕМЕНКО Г.В., БИБІКОВА Е.В., САМБОРСКАЯ И.А., СТЕЦЕНКО М.Е. Возраст и геохимические особенности метабазитов Западного Приазовья	40
Мінералогія	
ЦЫМБАЛ Ю.С., ЦЫМБАЛ С.Н. Пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и их вероятные коренные источники	52
ГУРОВ Е.П., ПЕРМЯКОВ В.В. Сульфиды в ударно-расплавленных породах Болтышской импактной структуры	76
БЕСПОЯСКО Е.О. Мінералогічні особливості залишних руд Криворізького басейну у світлі збільшення їх кондиційних запасів	86
ПОНОМАРЕНКО О.М., ІВАНИЦЬКИЙ В.П., БРИК О.Б., ДУДЧЕНКО Н.О., ПОЛЬШИН Е.В. Перетворення природних оксидів та гідроксидів заліза з антиферомагнітною структурою в феримагнітні оксиди заліза термічним відновленням іонів заліза крохмalem	92
Петрологія	
GAMKRELIDZE I.P., SHENGELIA D.M., DUDAURI O.Z., TSUTSUNAVA T.N., CHICHINADZE G.L. Precambrian regional metamorphism and magmatism of Georgia and geodynamics of the Caucasus	98
Дискусії, критика, бібліографія	
МАТКОВСЬКИЙ О.І., НАУМКО І.М., СКАКУН Л.З. Новий сучасний підручник з мінералогії	114
КУРАЄВА І.В. Рецензія на колективну монографію "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника"	119
Наші автори	122

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

VOL. 36 • 3 • 2014

JULY—SEPTEMBER

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

CONTENTS

KRYUCHENKO N.O., KURAIEVA I.V. Eduard Yakovych Zhovinsky is 80!	3
Geochemistry	
ZHOVINSKY E.Ya., KRYUCHENKO N.O. Fundamentals of Prospecting and Environmental Geochemistry	7
KURAIEVA I.V. Current State and Main Problems of Environmental Geochemistry in Ukraine.....	12
KUSHNIR S.V., KOST' M.V., PANKIV R.P. Chemical Binding of Bromine with Organic Matters from Natural Waters (Physical-Chemical Analysis)	21
KRIL S.Ya. Isotopic Composition of the Carbon and Oxygen of the Carbonate Veins in the Rakhiv-Tysa Fault Zone (Transcarpathians)	30
ARTEMENKO G.V., BIBIKOVA E.V., SAMBORSKAYA I.A., STETSENKO M.E. Age and Geochemical Characteristics of Metabasites of the West Azov	40
Mineralogy	
TSYMBAL Yu.S., TSYMBAL S.N. Pyropes of Terrigene Sediments of the Basin of the Dniester Upper Reaches and Their Probable Primary Sources	52
GUROV Ye.P., PERMYAKOV V.V. Sulfides in Impact Melt Rocks of the Boltysh Impact Structure	76
BESPOIASKO E.A. Mineralogical Features of Iron Ores of the Kryvyi Rih Basin in the Light of a Decrease of Their Conditional Reserves	86
PONOMARENKO O.M., IVANITSKIY V.P., BRIK A.B., DUDCHENKO N.O., POLSHIN E.V. Transformation of Natural Iron Oxides and Hydroxides with Antiferromagnetic Structure into Ferrimagnetic Iron Oxides by Thermal Reduction of Iron Ions by Starch	92
Petrology	
GAMKRELIDZE I.P., SHENGELIA D.M., DUDAURI O.Z., TSUTSUNAVA T.N., CHICHINADZE G.L. Precambrian Regional Metamorphism and Magmatism of Georgia and Geodynamics of the Caucasus	98
Discussions, Criticism and Bibliography	
MATKOVSKY O.I., NAUMKO I.M., SKAKUN L.Z. New Contemporary Manual in Mineralogy	114
KURAIEVA I.V. Review on the Collective Monograph "Geochemistry of Environmental Objects of the Carpathian Biosphere Reserve"	119
Our Authors	
122	



27 июня 2014 года исполнилось 80 лет со дня рождения и 59 лет производственной, научной, научно-организационной и общественной деятельности выдающегося украинского ученого, члена-корреспондента

НАН Украины, Заслуженного деятеля науки и техники Украины, лауреата Премии Совета Министров СССР, лауреата Государственной премии в области науки и техники Украины, Премии им. В.И. Вернадского, обладателя почетного знака СССР "Первооткрыватель месторождения" и почетного знака Украины "Почетный разведчик недр", кавалера ордена "За заслуги" III степени и нескольких медалей, доктора геолого-минералогических наук, профессора, заведующего отделом поисковой и экологической геохимии Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины

ЭДУАРДА ЯКОВЛЕВИЧА ЖОВИНСКОГО

Украинскому ученому признание и авторитет во всем мире снискали фундаментальные исследования в области стратиграфии, литологии, петрографии, поисковой и экологической геохимии. Большой производственный опыт, широкая эрудиция и новаторские решения внесли значительный вклад в фундаментальную науку и привели к открытию ряда месторождений полезных ископаемых.

ЕДУАРДУ ЯКОВИЧУ ЖОВИНСЬКОМУ – 80!

27 червня 2014 р. виповнилось 80 років від дня народження видатного українського вченого, члена-кореспондента НАН України, доктора геолого-мінералогічних наук, професора, Заслуженого діяча науки і техніки України, лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки, завідувача відділу пошукової та екологічної геохімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України Едуарда Яковича Жовинського.

Едуард Якович народився в Києві. Батько, Жовинський Яків Овс'йович, був драматургом, актором і кінорежисером, мати, Певна Івга Олександровна, професійною акторкою. Щасливим дитинство було в сім'ї діда — Певного Олександра Герасимовича — видатного українського актора. Але було перервано страшними подіями: у 1937 р. розстріляли діда (реабілітований в 1992 р.), потім — евакуація, голод, довгє повернення до Києва.

У 1951 р. Едуард Якович з відзнакою закінчив Київську чоловічу гімназію № 55 і в тому ж році вступив на геологічний факультет Київського державного університету імені Тараса Шевченка. Після закінчення університету й одержання диплома зі спеціальністю "геологічна зйомка й пошуки корисних копалин" молодий геолог був направлений на роботу до тресту "Київгеологія" Міністерства геології УРСР. Там він проходив шлях від молодшого геолога до начальника (наймолодшого в Україні!) комплексної геологозйомочної партії (1959—1964).

Під час комплексних геологічних досліджень у різних регіонах України (Дніпровсько-Донецька западина, Український щит, Поділля) швидко зростали широка ерудиція та професіоналізм Едуарда Жовинського. У цьому йому допомагали відомі вчені — М.Т. Вадимов, Є.М. Матвієнко, В.М. Гладкий, М.І. Ожегова.

Відомий український петрограф, член-кореспондент АН України І.С. Усенко, побачивши хист і прагнення молодого вченого до

наукових досліджень, запросив його до заочної аспірантури Інституту геологічних наук за спеціальністю "петрографія". Однак найбільшу увагу аспіранта привернула тоді геохімія осадочних порід і пов'язані з ними процеси рудоутворення. Тому, за рекомендацією наукового керівника І.С. Усенка, він перейшов до аспірантури за спеціальністю "літологія". Вибір виявився вірним. Науковим керівником, Учителем, а згодом і співробітником на довгі роки став яскравий вчений, академік АН України Л.Г. Ткачук. З того часу Едуард Якович всю свою подальшу долю і діяльність пов'язує з Інститутом геохімії і фізики мінералів (нині Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України). Тут він здолав великий, змістовний, значущий життєвий шлях від аспіранта до члена-кореспондента НАН України, ставши видатним вченим і талановитим організатором науки.

Вибір напрямку наукових досліджень — геохімія осадових порід та пов'язані з ними процеси рудоутворення — був дуже вдалим. З притаманною йому працьовитістю, цілеспрямованістю й наполегливістю Едуард Якович вивчав взаємозв'язок тектонічних розломів із зонами зруденіння і отримував нові дані щодо тектоніки і металогенічних особливостей Поділля, металоносності тектонічних зон західних схилів Українського кристалічного щита, фторонасності рифейсько-нижньопалеозойських структур, металогенічних особливостей давніх товщ Придністров'я. Своїми дослідженнями він внес дуже цінні корективи в регіональну стратиграфію осадових відкладів стосовно стратиграфічного положення вулканічних порід Поділля і Молдови та розчленування древніх товщ Піддільського Придністров'я.

Багатий досвід польових досліджень і глибоке розуміння особливостей змінювання осадових порід у процесах геологічної еволюції Едуард Якович виклав у серії наукових статей. Ці

матеріали склали основу його кандидатської дисертації за темою "Петрография и постседиментационные изменения домезозойских осадочных пород Подольского Приднестровья", яку він успішно захистив у 1969 р.

Наукові інтереси вченого в цей період концентруються на питаннях петрографії домезозойських осадових порід і пошуках проявів флюориту. Виходять статті, присвячені термодинамічному аналізу системи розчин — порода і його значенні для пошуків флюориту. У 1971 р. Едуард Якович бере участь у IV рейсі науково-дослідного судна "Академік Вернадський" у екваторіальній частині Тихого й Атлантичного океанів із заходом у порти Австралії, Панами, Японії, о-вів Кюрасао, Західного Самоа, Тарави. Результати досліджень було представлено у циклі робіт, присвячених літолого-геохімічним дослідженням донних відкладів західної екваторіальної частини Тихого океану.

Протягом 1972—1973 рр. Е.Я. Жовинський працював науковим консультантом у наукових установах Китаю з питань геохімії фтору в об'єктах довкілля і зв'язку цього елемента з ендемічною захворюваністю населення. У цей період було усебічно досліджено масове отруєння людей водою з аномальним вмістом фтору. Встановлено, що саме фтор спричиняє масовий флюороз і надано відповідні рекомендації щодо запобігання поширенню цієї ендемічної хвороби.

У 1982 р. Е.Я. Жовинський створює й очолює лабораторію літогеохімічних методів пошуків корисних копалин у відділі геохімії літогенезу та гіпергенезу ІГФМ АН УРСР, в якій виконує дослідження сорбційних властивостей осадових порід. Ці роботи дають змогу одержати нові технології десорбції хімічних елементів для визначення їх рухомих форм з метою пошуків родовищ глибокого залягання.

У 1984 р. Едуард Якович нагороджений дипломом і нагрудним знаком СРСР "Первооткрыватель месторождения" за відкриття Збручанського родовища мінеральних вод в УРСР. Ця мінеральна вода є унікальною — містить йод, бром, мідь, манган, фтор, двовалентне залізо, метаборну кислоту, фосфор. Вона єдина в своєму складі має фосфор та ті цінні мікроелементи, що входять до складу мозку і кісткової тканини. На сьогодні на базі використання цієї мінеральної води працює цілий комплекс санаторіїв, які проводять санаторно-курортне лікування. Пізніше на території Подільської

гідрогеологічної області Е.Я. Жовинський відкрив низку джерел мінеральних вод і в 1991 р. одержав "Премію Совета Міністрів ССР" за відкриття і підготовку до освоєння Подільської гідрогеологічної області мінеральних вод типу "Нафтуся".

У 1987 р. за результатами багаторічних досліджень осадових порід та їх властивостей Едуард Якович успішно захистив роботу "Геохімія фтора в осадочних формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы", здобувши вчений ступінь доктора геолого-мінералогічних наук. Тоді ж ученого було затверджено на посаді заступника директора з наукової роботи ІГФМ АН УРСР (обіймав цю посаду з 1987 до 2008 р.) та призначено завідувачем відділу пошукової та екологічної геохімії цього ж Інституту.

Дванадцять років (1986—1998) Е.Я. Жовинський присвятив викладацькій діяльності, читаючи авторські спецкурси "Геохімічні методи пошуків при глибинному картуванні", "Мінералого-геохімічні методи пошуків корисних копалин", "Гідрогеохімія", "Екологічна геохімія", розроблені з використанням результатів власних наукових досліджень, студентам геологічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Застосування фторометричних методів пошуків і набутий досвід аналізу й інтерпретації одержаних результатів дозволили Едуарду Яковичу відкрити Бахтинське та Бобринецьке родовища флюориту. Це було дуже важливим кроком, адже до того часу територію України не вважали потенційно перспективною на флюоритову сировину, а потреба у флюсовій сировині — плавиковому шпаті (флюориті), флюсівих вапняках і доломітах в Україні для забезпечення металургійної промисловості була високою.

Комплексне вивчення осадових порід, виконане Е.Я. Жовинським, уможливило відкриття ним Зарічанськогоrudoproyavu поліметалів у пісковиках ордовикського віку. За результатами досліджень нововідкритихrudoproyaviv надруковано низку статей, а у 1997 р. ученій був нагороджений дипломом і почесним знаком "Почесний розвідник надр" за особисті заслуги в розвитку геологорозвідувальних робіт по нарощуванню мінерально-сировинної бази України та багаторічну сумлінну працю.

У середині 1970-х рр. Едуард Якович організував і виконував еколого-геохімічні дослід-

ження на території Молдови. Вивчення геохімії рідкісних елементів і фтору дозволили встановити їх зв'язок з різними ендемічними захворюваннями, що призвело вченого до висновку щодо необхідності створення та розвитку в Україні нового наукового напряму — екологічної геохімії.

Наукові праці 1980—1990-х рр. присвячено геохімії фтору, його ролі як геохімічного індикатора, найбільш важливого для пошуків флюоритового і рідкіснометалевого зруденіння. У результаті узагальнення накопиченого матеріалу вчений розробляє принципово нові фторометричні методи для пошуків корисних копалин, а також критерії визначення й оконтурювання екологічно небезпечних зон за фтором.

Таким чином, Е.Я. Жовинський підходить до вивчення наріжних питань екологічної геохімії та охорони навколошнього середовища, формулює зasadничі принципи іgotує надійне підґрунтя для створення наукової школи з екологічної геохімії.

Роботи 1990—2000 рр. були присвячені вивченю рухомих форм хімічних елементів у ґрунтах в умовах міських і сільських агломерацій, техногенно забруднених і заповідних зон. Проведено картування вмісту рухомих форм токсичних елементів у різних геохімічних умовах з застосуванням ГІС-технологій, методів математичного моделювання, зі встановленням форм знаходження хімічних елементів у ґрунтах та природних водах з різним техногенным навантаженням.

У відповідних публікаціях Едуард Якович уперше показав і обґрунтовано довів, що рухомі форми хімічних елементів є найбільш ефективними для визначення територій екологічного ризику і пошуків корисних копалин.

У 2002 р. виходить монографія "Геохімія тяжелых металлов в почвах Украины", в якій викладено результати дослідження ґрунтів, визначено основні їх геохімічні параметри, що можуть бути використані як надійні критерії для пошуків корисних копалин та вирішення екологічних питань.

У 2003—2006 рр. Е.Я. Жовинський очолював експертну раду ВАК України з геологічних наук. Десятки здобувачів, які проходили процедуру захисту в цей час, згадують його дружнє ставлення і ділову підтримку.

Останнім часом усе більшої актуальності набувають дослідження, що використовують здобутки різних галузей науки. Чудовим прикладом

дом успішних міждисциплінарних досліджень стала монографія "Вступ до медичної геології" (2010), одним з авторів якої є Едуард Якович. Ним виконаний науковий аналіз системи води — організм людини, яка визначає стан здоров'я, розглянуто засади та технології оптимізації впливу на людину продуктів харчування і питної води.

Багаторічні дослідження Е.Я. Жовинського присвячені вивченю закономірностей розподілу хімічних елементів у об'єктах довкілля. Однією зі значних робіт з цієї проблематики є колективна монографія "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника" (2012), де представлено результати вивчення закономірностей розподілу хімічних елементів та їхніх рухомих форм в об'єктах середовища — ґрунтах, підземних та поверхневих водах, рослинності, грибах та атмосферних опадах. Особливу увагу було приділено геохімічним індикаторам, що дозволяють визначати ступінь забруднення територій, розташованих у різних висотних поясах. Одним з найважливіших методологічних результатів цієї праці стали вперше сформульовані і обґрунтовані принципово нові підходи до проведення еколого-геохімічного аналізу об'єктів довкілля в умовах заповідних зон.

Унікальною заповідною зоною є Антарктика. Едуард Якович — перший дослідник особливостей розподілу хімічних елементів у поверхневих відкладах прибережного антарктичного оазису о-ва Галінdez (західна Антарктика). Результати його досліджень стали основою для визначення можливих джерел надходження елементів.

Вчений-новатор Е.Я. Жовинський завжди шукає нові напрями наукових розробок, практикує для розвитку геологічної науки. Ним отримано вісім патентів, які стосуються вирішення проблем підвищення ефективності очищення природних та стічних водойм від катіонів важких металів, експресного виявлення природних екологічно небезпечних зон тектонічної активізації за сумарним вмістом рухомих форм фтору та радону; визначення ступеня екологічного ризику територій з техногенным навантаженням за рухомими формами токсичних елементів у ґрунтах; прогнозування ступеня контрастного забруднення випробувальних полігонів за узагальненим індексом забруднення; оперативного визначення ризиків надзвичайних екологічних ситуацій (2011—2012).

За ці винаходи Едуард Якович був нагороджений дипломом третього ступеня переможців Всеармійського конкурсу "Кращий винахід року".

Досягнення і здобутки Е.Я. Жовинського гідно оцінені державою. У 2000 р. його обрали членом-кореспондентом НАН України за спеціальністю "гірнича екологія", в 2004 р. за вагомі особисті заслуги в розвитку вітчизняної науки, створення національних наукових шкіл, зміцнення науково-технічного потенціалу України нагородили орденом "За заслуги" III ступеня; у 2006 р. він став лауреатом Державної премії України в галузі науки і техніки.

Визначним є внесок ученого у науково-організаційну діяльність. Він є міжнародним експертом низки програм Європейського Союзу, працює у складі секції геології, геофізики і географії Комітету з державних премій України в галузі науки і техніки, очолює відділ пошуко-вої та екологічної геохімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. У 2002—2006 рр. головував у експертній раді ВАК України з геологічних наук, нині є членом атестаційної комісії МОН України з геологічних наук, заступником голови спеціалізованої вченої ради Інституту, входить до низки наукових і спеціалізованих рад різних наукових установ, є президентом громадської організації "Товариство пошуко-вої та екологічної геохімії". Багато років ювіляр обіймав посаду заступника академіка-секретаря Відділення наук про Землю НАН України.

Значних зусиль Едуард Якович доклав для розвитку видавничої діяльності в Інституті,

сприяючи оприлюдненню важливих результатів наукових досліджень як член редакційної колегії "Мінералогічного журналу", головний редактор збірника "Геохімія та рудоутворення", головний редактор створеного за його ініціативою журналу "Пошукова і екологічна геохімія".

Тільки людина зі значним виробничим досвідом, яка має широку ерудицію, знання і новаторські прагнення, може зробити фундаментальний внесок в науку. Саме такою людиною, визнаною в Україні та за кордоном, і є Едуард Якович Жовинський.

Життя для Едуарда Яковича — не тільки наполеглива наукова праця: він активно займається спортом — великим тенісом та гірськими лижами. Джерелом творчої наснаги та моральною підтримкою для нього є його сім'я — те, що наповнює і збагачує його життя враженнями і почуттями, те, що підтримує молодість його душі. Усі душевні сили і сердечне тепло віддає він своїй великій родині як чоловік, батько, дідусь і прадідусь.

Дорогий Едуарде Яковичу, Ваші друзі та колеги широко і сердечно вітають Вас зі славним ювілеєм! Багатий професійний досвід, активна життєва позиція і невичерпна енергія, здатність творчо підходити до вирішення найскладніших проблем здобули Вам глибоку повагу й авторитет.

Від усієї душі бажаємо Вам міцного здоров'я, бадьорості духу, щастя, удачі та успіхів у Вашій багатогранній діяльності на благо Вітчизни! Нехай оточує Вас любов близьких, увага та повага колег і друзів, а життя буде наповнено новими звершеннями та радісними подіями!

Н.О. Крюченко, І.В. Кураєва

УДК 550.4(477)

Э.Я. Жовинский, Н.О. Крюченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: zhovinsky@ukr.net; nataliya-kryuchenko@mail.ru

ОСНОВЫ ПОИСКОВОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

Рассмотрены основные этапы формирования геохимии как науки. Обоснована необходимость использования для поисковых работ не статистических, а детерминированных моделей, что открывает новые возможности определения количественной связи интегрального содержания химического элемента на площади вторичного солевого ореола с его интегральным содержанием на поверхности площади рудообразования. При рассмотрении основных тенденций экологической геохимии подчеркнуто, что необходимо не только выявлять техногенные аномалии в объектах окружающей среды, но и давать конкретные рекомендации по их возможной ликвидации. Основой для выявления территорий экологического риска должны быть комплексные эколого-геохимические карты.

Ключевые слова: поисковая геохимия, экологическая геохимия, химические элементы, солевой ореол, подвижные формы.

Становление геохимии как науки относится к началу XX в., когда В.И. Вернадский определил безминеральное существование элементов (рассеянные формы) в земной коре: "все элементы есть везде, но в разных концентрациях" [3]. Активная эксплуатация сырьевых минеральных ресурсов способствовала развитию геохимических исследований, основы которых были заложены работами А.Е. Ферсмана (1903), В.М. Гольдшмидта (1911), А.П. Виноградова (1930) о миграции, рассеянии и концентрации химических элементов в геосферах Земли.

А.Е. Ферсман писал: "Применение законов и выводов геохимии к проблемам практического характера заставило выдвинуть целую область геохимических дисциплин — прикладную геохимию" [14]. Проблемы прикладной геохимии объединяют широкий круг направлений, среди которых особое развитие в то время получила поисковая геохимия. Особое значение имели тогда исследования Н.И. Сафонова (1936), который впервые ввел понятие об ореолах рассеяния химических элементов и

показал необходимость определения элементов-индикаторов для поисков месторождений полезных ископаемых.

Важнейшие понятия поисковой прикладной геохимии — геохимическое поле, геохимическая аномалия, геохимический фон. Опираясь на базовые основы геохимической науки известные ученые — А.А. Беус, С.В. Григорян, А.Л. Ковалевский, К.Г. Лукашев, Л.Н. Овчинников, А.И. Перельман, А.А. Сауков, А.П. Соловов и многие другие установили критерии, используя которые можно сделать заключение о перспективности геохимических исследований при поисках полезных ископаемых.

Бурное развитие поисковой геохимии в 1950-х гг. и резкий спад в начале 1990-х объясняется рядом причин: во-первых, месторождения полезных ископаемых, выходящие на земную поверхность или залегающие неглубоко, к этому времени уже были открыты; во-вторых, стало значительно больше территорий, подвергающихся антропогенной нагрузке, вследствие которой формируются поля с повышенным содержанием некоторых элементов, что затрудняет применение традиционных геохимических методов поисков [2].

© Э.Я. ЖОВИНСКИЙ, Н.О. КРЮЧЕНКО, 2014

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2014. 36, № 3

В условиях перехода к поискам глубокозалегающих месторождений полезных ископаемых, часто перекрытых мощными толщами осадочных пород, требовалось значительное увеличение объема буровых работ и материальных затрат. Развивающаяся экономика многих стран нуждалась в использовании более экономически выгодных и эффективных методов поисков полезных ископаемых. Значительное развитие в последнее время получили геохимические методы поисков по подвижным формам химических элементов. Благодаря этой методике на территории Украинского щита выявлена площадь силикатно-никелевых руд (Восточно-Липовеньковский участок, Кировоградская обл.), молибденовое рудопроявление (Ясинецкий участок, Житомирская обл.), участки флюоритизации (Бобринецкий участок, Кировоградская обл.; Пережанский участок, Житомирская обл.) и многие другие рудопроявления [6].

В различных ландшафтно-геохимических зонах при разных физико-химических условиях среды поисковое значение могут иметь только конкретные индикаторные формы химических элементов, термодинамически устойчивые в определенных физико-химических условиях среды. Расчет равновесия в многокомпонентных системах, проведенный с использованием компьютерных программ *PHREEQC* и других методов термодинамического анализа и математического моделирования, позволяет учитывать все вероятные формы миграции элементов и конкурирующие реакции, происходящие в природной системе. Например, индикатором при поисках месторождений рудно-флюоритовых формаций в разных ландшафтно-геохимических условиях будет не суммарное содержание подвижных форм фтора, а конкретные формы — F^- , CaF^+ , MgF^+ , Fe_nF_m и т. д. [5].

Необходимо отметить, что ранее используемые методы статистического моделирования в настоящее время (при ограниченном бурении) малоэффективны и ограничивают целесообразность их использования для поисковых целей. Достижение необходимой надежности результатов статистического моделирования требует расширения классификационных признаков для разного типа эталонов и, соответственно, больших массивов экспериментальных данных, а статистические методы не дают качественного понимания физико-химических процессов, происходящих в околоврудном про-

странстве. Поэтому наиболее целесообразно использовать не статистические модели, которые количественно отображают самые распространенные случаи, а детерминированные модели, показывающие функциональные связи между элементами геохимической системы на основе фундаментальных законов, описывающих поведение вещества и энергии [12]. Новые возможности при поисках полезных ископаемых открывают разработанные научные основы определения количественной связи интегрального содержания химического элемента на площади вторичного солевого ореола с его интегральным содержанием на поверхности площади рудообразования.

На современном уровне развития науки нельзя разрывать проблемы поисковой и экологической геохимии. Но методы и методологические подходы к изучению этих проблем должны соответствовать современным условиям. Особенно это важно, когда при поисках месторождений полезных ископаемых мы переходим от регионального прогнозирования к локальному, а при решении проблем экологической геохимии — к объективной оценке, прогнозу и разработке мероприятий по охране окружающей среды.

Переходя к рассмотрению экологической геохимии необходимо ответить на вопрос: в чем же отличие экологической геохимии как науки от экологии и геохимической экологии? Экология — биологическая наука, изучающая связь животного и растительного мира и влияние на них окружающей среды; геохимическая экология изучает последствия воздействия на них окружающей среды; а экологическая геохимия подходит к изучению этих проблем принципиально иначе, охватывая многие другие факты. В рамках экологической геохимии формируются принципы геохимического мониторинга окружающей среды, выявляются техногенные изменения геохимического фона биосферы в целом и отдельных эколого-геохимических систем, их влияние на природную среду и на человека. Загрязнение окружающей среды происходит в результате миграции загрязняющих веществ, интенсивность которой определяется скоростью обмена, перераспределения химических элементов между компонентами природной среды и зависит от физико-химических и биологических свойств природных систем.

Основная задача экологической геохимии состоит в изучении закономерностей распре-

деления химических элементов и комплекса физико-химических и других условий их геохимического поведения в трофической цепи, что позволяет прогнозировать эколого-геохимическую ситуацию и своевременно разрабатывать меры по защите и реабилитации объектов окружающей среды. Одна из основных проблем экологической геохимии — определение регионального и локального фонового содержания химических элементов и их соединений в природных биокосных системах. Без этого невозможно определить природу аномального содержания химических элементов и источники их поступления — природные или антропогенные.

Решая вопросы экологической геохимии необходимо не только выявлять техногенные аномалии в почвах и водах в районах населенных пунктов и промышленных предприятий, а давать конкретные рекомендации по их возможной ликвидации. Для этого необходимо проведение экспериментальных работ по определению сорбции или десорбции депонирующей средой данного загрязнителя, а также глубины геохимического барьера, где происходит осаждение элемента [1]. Так, например, после обнаружения природного аномального содержания фтора в подземных водах бучакско-каневского водоносного горизонта (палеоген), основного для водоснабжения Полтавской и Сумской областей Украины, было предложено для очистки питьевых вод от фтора применять в качестве сорбента клиноптилолит, обогащенный алюминием (содержание фтора уменьшается в три раза, до кондиционного) [4].

Базой для выявления территорий экологической опасности должны стать комплексные эколого-геохимические карты, которые могут дать полную информацию о геохимических особенностях объектов окружающей среды [11]. Для решения этих задач во многих странах проводятся специальные работы по базовому геохимическому картированию. Государственная геохимическая съемка производится в Канаде, Финляндии, Швеции, Норвегии, Гренландии и многих европейских странах. В 1996 г. в Словакии было проведено Международное совещание по геохимическому картированию Европы, но, к сожалению, демонстрировались только геохимические карты, составленные на основе традиционных спектрального и других видов анализа, мало отличающиеся от карт 1920—1930 гг.

В 2014 г. был издан Атлас геохимических карт почв сельскохозяйственных угодий Европы. При изучении вещественного состава почв были использованы современные методы, в том числе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), который отличается высокой чувствительностью. К сожалению, при составлении карт учтено только суммарное содержание микроэлементов, которое не позволяет выделять реальные зоны экологического риска либо территории для выраживания экологически чистой продукции.

Почвы — первый геохимический барьер на пути техногенных загрязняющих веществ — это чрезвычайно чувствительный индикатор антропогенной нагрузки. Следовательно, изучение распределения химических элементов и их форм нахождения в почвах позволяет получить реальную информацию о масштабах загрязнения окружающей среды в целом, а также о составе ассоциации токсикантов, вклад каждого из техногенных источников в преобразование территорий, степень опасности существующего загрязнения для жизнедеятельности. Содержание загрязнителей в почвах, подвергающихся антропогенному воздействию, напрямую зависит от его времени, интенсивности и масштаба.

Одна из задач экологической геохимии — определение состава загрязнителей и основных путей их поступления в объекты окружающей среды, в том числе в питьевые воды и продукты питания. Должны быть получены достоверные данные о составе и содержании токсичных веществ, которые присутствуют в природных водах, почвах, растительности, водной и наземной биоте. Установление закономерностей поступления токсичных веществ в объекты окружающей среды может стать основой для прогнозирования состояния окружающей среды [13].

На сегодня ситуацию с нормированием содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды можно считать критической, поскольку вследствие неудовлетворительного состояния разработки принципов нормирования остались практически необоснованными нормативы, в частности предельно допустимые концентрации (ПДК). Особенно это касается элементов, биологическое значение которых недостаточно изучено. При определении ПДК не учитывается целый ряд показателей. Например, ПДК определяется для одного эле-

мента без учета его взаимодействия с другими элементами и их соединениями. Известно, что вследствие синергизма (суммарного воздействия) может происходить усиление или снижение токсического влияния элемента, соответственно, концентрации на уровне ПДК не обязательно приведут к необратимым изменениям в организме [8]. К недостаткам ПДК можно отнести и то, что нормативы не учитывают формы нахождения химических элементов, которые определяют их подвижность и миграционную способность, биологическую активность и токсичность в целом.

Необходимо отметить также, что одно из главных условий современного прогнозирования территорий экологического риска — составление комплекта эколого-биогеохимических карт, предназначенных для определения характера и масштаба экологических последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного происхождения. Концепция эколого-геохимического картирования, разработанная авторами, учитывает био- и геохимические особенности токсичных элементов и их поведение в трофической цепи: "почва — горная порода — вода — растение — животное — человек", комплексную информацию о состоянии окружающей среды, особенности и причины возникновения экологических нарушений и может стать основой для комплексных мониторинговых исследований [9, 10].

Лишь незначительная часть токсичных элементов поступает в организм животного и человека с пищей, более значительное количество — с питьевой водой. Изучение состава питьевых вод и закономерностей распределения в них токсичных элементов, так же как и в почвах, позволяет выделять территории экологического риска. Поэтому, определяя территории для создания сырьевой биотехнологической базы по выращиванию животных, необходимо учитывать комплекс факторов для предотвращения возможного поступления в их организм токсических элементов.

Новые многоцелевые геохимические карты должны давать полную информацию о распределении различных форм химических элементов и их соединений в объектах окружающей среды, условиях их геохимического поведения — миграции, рассеяния и концентрации. Такие геохимические карты позволяют выявлять геохимические аномалии, определять их происхождение, проводить прогнозную оценку перспективнос-

ти территории для поисков полезных ископаемых, оценивать степень загрязнения территории и прогнозировать эколого-геохимическую ситуацию, а также решать целый ряд других геологических и экологических задач.

Новым этапом развития поисковой и экологической геохимии должно быть широкое использование современных физико-химических, термодинамических и других методов исследований геохимических процессов, математического моделирования на основе проведения комплексных экспериментальных работ и их апробации на конкретных природных объектах. На основе законов физической химии и термодинамики появилась возможность моделирования сложных геохимических процессов, протекающих в природных системах, и возможность получения их количественной оценки [7]. Применение физико-химических подходов дало возможность создания специальных математических моделей, описывающих закономерности миграции микроэлементов и их соединений в природной системе "горная порода — вода — растение". При исследовании форм миграции микроэлементов в природных растворах необходимо применять имитационные и процессные модели с взаимосогласованными термодинамическими параметрами.

Геохимическое моделирование и прогнозирование геохимических процессов в объектах окружающей среды должно стать основой объективной оценки состояния окружающей среды и разработки мероприятий по своевременному предупреждению чрезвычайных экологических ситуаций природного и техногенного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрієвська О.А., Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О. Спосіб очищення природних або стiчних водойм вiд катiонiв важких металiв // Пошук. та екол. геохiмiя. — 2010. — № 1 (10). — С. 89—91.
2. Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. — М. : Недра, 1975. — 280 с.
3. Вернадский В.И. Очерки геохимии. — М. : Изд-во АН СССР, 1954. — 365 с. — (Избр. соч. ; Т. 1).
4. Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О. Полтавская фторносная провинция. // Вода і водоочиснi технологiї. — 2003. — № 2 (6). — С. 46—50.
5. Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О. Подвижные формы химических элементов и их значение при геохимических поисках // Мiнерал. журн. — 2006. — 28, № 2. — С. 88—93.
6. Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О. Геохимические методы поисков по подвижным формам химических

- элементов на Украинском щите // Дальний Восток-2. — 2007. — С. 213–222.
7. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Іваненко Н.П. Застосування математичного моделювання геохімічного поля в пошукових цілях // Мінерал. журн. — 2007. — № 2. — С. 83–86.
8. Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О. Прикладное значение геохимии фтора // Поиск. та екол. геохимія. — 2007. — № 1 (6). — С. 3–13.
9. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Дмитренко К.Е. Геохімічні критерії впливу зон тектонічних порушень на екологічну обстановку в Білорусі і Україні // Пошук. та екол. геохімія. — 2009. — № 1 (9). — С. 32–41.
10. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника. — К. : НВП "Інтерсервіс", 2012. — 100 с.
11. Жовинский Э.Я., Кураева И.В., Крюченко Н.О. Построение эколого-геохимических карт по показателям подвижности химических элементов (на примере Киевской области) // Прикладная геохимия (Москва, Россия). — 2004. — С. 284–289.
12. Крюченко Н.О. Геохімічні пошуки за вторинними сольовими ореолами на території Українського щита // Пошук. та екол. геохімія. — 2007. — № 2 (7). — С. 3–60.
13. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Жук О.А. Критерії розбракування природних і техногенних аномалій (за формами знаходження хімічних елементів) // Пошук. та екол. геохімія. — 2012. — № 1(12). — С. 37–42.
14. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. — М. : Наука, 1977. — 192 с.

Поступила 05.08.2014

REFERENCES

- Andrievska, O.A., Zhovinsky, E.Ya. and Kryuchenko, N.O. (2010), *Exploration and environmental geochemistry*, No 1 (10), Kyiv, Ukraine, pp. 89-91.
- Beus, A.A. and Grigoryan, S.V. (1975), *Geochemical methods of prospecting and exploration of solid minerals*, Nedra, Moskow, 280 p.
- Vernadsky, V.I. (1954), *Essays on Geochemistry*, Academy of Sciences SSSR, Moskow, 365 p.
- Zhovinsky, E.Ya. and Kryuchenko, N.O. (2003), *Voda i vodoochisnie tehnologii*, No 2 (6), Kyiv, Ukraine, pp. 46-50.
- Zhovinsky, E.Ya. and Kryuchenko, N.O. (2006), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 28 No 2, Kyiv, pp. 88-93.
- Zhovinsky, E.Ya. and Kryuchenko, N.O. (2007), *Far East-2*, Russia, pp. 213-222.
- Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Ivanenko, N.P. (2007), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 29 No 2, Kyiv, pp. 83-86.
- Zhovinsky, E.Ya. and Kryuchenko, N.O. (2007), *Exploration and environmental geochemistry*, No 1 (6), Kyiv, Ukraine, pp. 3-13.
- Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Dmitrenko, K.E. (2009), *Exploration and environmental geochemistry*, No 1 (9), Kyiv, Ukraine, pp. 32-41.
- Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyga, P.S. (2012), *Geochemistry of Environmental Objects of the Carpathian Biosphere Reserve*, NVP "Interservis", Kyiv, Ukraine, 100 p.

- Zhovinsky, E.Ya., Kuraeva, I.V. and Kryuchenko, N.O. (2004), *Applied Geochemistry*, Russia, Moskow, pp. 284-289.
- Kryuchenko, N.O. (2007), *Exploration and environmental geochemistry*, No 2 (7), Kyiv, Ukraine, pp. 3-60.
- Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya. and Zhuk, O.A. (2012), *Exploration and environmental geochemistry*, No 1 (12), Kyiv, Ukraine, pp. 37-42.
- Fersman, A.E. (1977), *Essays on the mineralogy and geochemistry*, Nauka, Moscow, 192 p.

Received 05.08.2014

Е.Я. Жовинський, Н.О. Крюченко

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

ОСНОВИ ПОШУКОВОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ ГЕОХІМІЇ

Розглянуто основні етапи формування геохімії як науки. Обґрунтована необхідність використання для пошукових робіт не статистичних, а детермінованих моделей, що відкриває нові можливості визначення кількісного зв'язку інтегрального вмісту хімічного елемента на площі вторинного сольового ореолу з його інтегральним вмістом на поверхневій площині рудоутворення. Під час розгляду основних тенденцій еколоїчної геохімії підкреслено, що необхідно не тільки виявляти техногенні аномалії в об'єктах навколошнього середовища, а й надавати конкретні рекомендації щодо їх можливої ліквідації. Основою для виявлення територій екологічного ризику повинні бути комплексні екологічно-геохімічні карти.

Ключові слова: пошукова геохімія, екологічна геохімія, хімічні елементи, сольовий ореол, рухомі форми.

E. Ya. Zhovinsky, N.O. Kryuchenko

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: zhovinsky@ukr.net; nataliya-kryuchenko@mail.ru

FUNDAMENTALS OF PROSPECTING AND ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY

The main stages of geochemistry formation as a science have been considered. The necessity of the use of rather deterministic than prospecting models is substantiated that opens up new potentialities in determining the quantitative relationship of the integral content of chemical elements in the area of secondary salt halo with its integral content of the surface area of ore-formation. When considering the main trends of environmental geochemistry it was stressed that it is necessary not only to detect man-made anomalies in the environment, but also to give specific recommendations for their possible elimination. The integrated ecological-geochemical maps should serve a basis for identifying the areas of environmental risk.

Keywords: prospecting geochemistry, environmental geochemistry, chemical elements, salt halo, mobile forms.

УДК 550.4

И.В. Кураева

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: yuliasun86@mail.ru

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ В УКРАИНЕ

Проведен анализ развития современной экологической геохимии в Украине. Показано, что это направление развивается на базе многих естественнонаучных дисциплин: геохимии ландшафтов, геохимии почв, гидрогеохимии, биогеохимии, урбогеохимии, микроэлементологии, физико-химического моделирования и др. Показан вклад сотрудников Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины в решение теоретических и практических проблем экологической геохимии.

Ключевые слова: экологическая геохимия, микроэлементы, миграция.

Экологическая геохимия — важная составляющая экологической геологии. Как отмечают многие известными ученые (В.А. Алексеенко, 2000; В.Т. Трофимов, 2009; В.В. Куриленко, 2004), в рамках экологической геологии как научного направления в настоящее время выделяются несколько самостоятельных научных разделов, которые составляют ее структуру и направлены главным образом на изучение экологических функций и свойств экогеосистемы (рис. 1).

Определить полный перечень всех разделов экологической геологии достаточно сложно, т. к. он постоянно дополняется и обновляется в соответствии с актуальными практическими задачами. Например, в настоящее время в Украине особое место отводится экологической минералогии (С.А. Довгий, В.И. Павлишин, 2003).

Экологическая геология в соответствии с конкретными объектами литосферных исследований может подразделяться на экологические направления геохимии, геофизики, минералогии и кристаллографии, петрографии,

геодинамики, палеонтологии, гидрогеологии и т. д. Каждая из указанных наук, имея свой объект исследования, опирается на комплекс соответствующих методов, применимых и в геоэкологических исследованиях.

В рамках экологической геохимии исследуется роль и значение природных и природно-техногенных геохимических полей, процессов и явлений в формировании и эволюционном развитии жизни на Земле.

Практические и теоретические вопросы экологической геохимии нельзя рассматривать без знаний структуры экосистемы, особенно — ее геологической составляющей. В.Т. Трофимов (2011) подчеркивает, что на существование и развитие биогеоценоза и экосистемы оказывают влияние верхние горизонты литосферы — их вещественный состав, подземные воды, геохимические и геофизические поля, современные эндо- и экзогенные процессы. Геологическая составляющая оказывает влияние на особенности функционирования биоты, в том числе человека. Схема структуры экосистемы, составленная с учетом всех этих позиций, а также изучения системы приро-

да — человек — общество, показана на рис. 2 (В.Т. Трофимов, 2009).

Техногенное воздействие на окружающую среду служит причиной геологических изменений литосферы и может грозить экологическими катастрофами на локальном, региональном и глобальном уровне.

Современному развитию экологической геохимии в странах дальнего и ближнего зарубежья, в том числе и в Украине, способствовало внедрение в практику геологических исследований геохимических методов поисков полезных ископаемых по вторичным ореолам рассеяния (лито-, гидро-, био- и атмогеохимических) (Б.Ф. Мицкевич, 1971; Э.Я. Жовинский, 1976). С их помощью можно оценивать экологическое состояние объектов окружающей среды, изучать распределение и миграцию химических элементов, их переход в трофические цепи.

Однако решение эколого-геохимических задач требует не только применения традиционных для этой науки методов, но и методов оценки состояния биокосных систем, непривычных для геологов. Особенно это очевидно при рассмотрении таких сложнейших компонентов биосферы, как почвы и донные осадки, природные воды, биота. Полноценное изучение их возможно лишь с использованием совокупности геохимических, минералогических, биологических и прочих методов.

Необходимо отметить, что экологическая геохимия как научное направление в Украине начала свое развитие в Институте геохимии и физики минералов АН Украины (сейчас — Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины).

Среди основных научных школ, которые существуют в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко (ИГМР) НАН Украины, значительное место занимает школа поисковой и экологической геохимии, возглавляемая известным украинским ученым, доктором геолого-минералогических наук, членом-корреспондентом НАН Украины, профессором Э.Я. Жовинским.

Э.Я. Жовинский — один из основателей нового направления прикладной геохимии — экологической геохимии, начавшего развиваться в Украине в конце 1970-х гг. Им и его учениками проведены многочисленные исследования территории Украины, результаты которых изложены в монографиях "Экологическая геохимия и охрана окружающей среды" (1992), "Подвижные формы токсичных элементов в почвах Украины" (1993), "Экологогеохимические исследования подвижных форм токсичных элементов в условиях сельских агломераций" (1993), "Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины" (2002), "Екологогеохімічні дослідження об'єктів довкілля України" (2012), "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника" (2012) и ряде других работ. В них установлены закономерности формирования природных и техногенных ореолов рассеивания химических элементов и их подвижных форм в почвах и природных водах разных ландшафтно-геохимических зон Украины. Помимо огромного теоретического значения эти результаты стали основой для разработки принципиально новых геохимических методов поисков и новых технологий эколого-геохимического картирования, оценки и прогнозирования состояния окру-

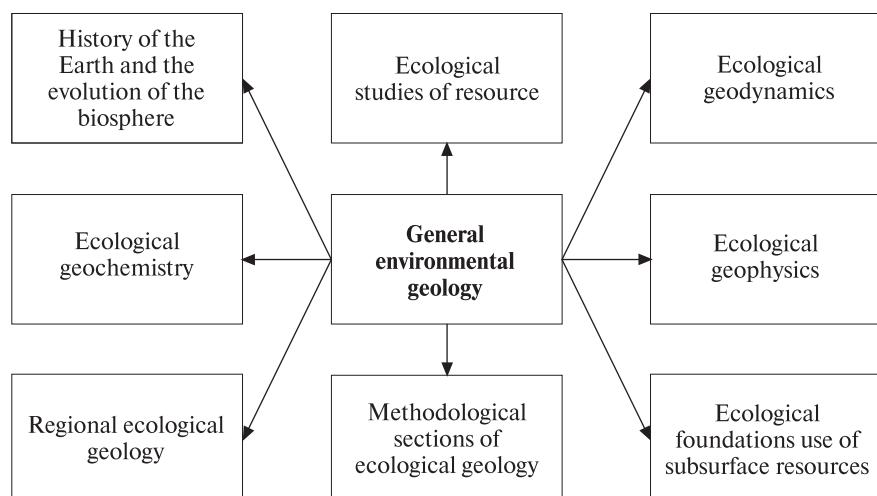


Рис. 1. Структура экологической геологии (В.В. Куриленко, 2004)

Fig. 1. Structure of environmental geology (V.V. Kurylenko, 2004)

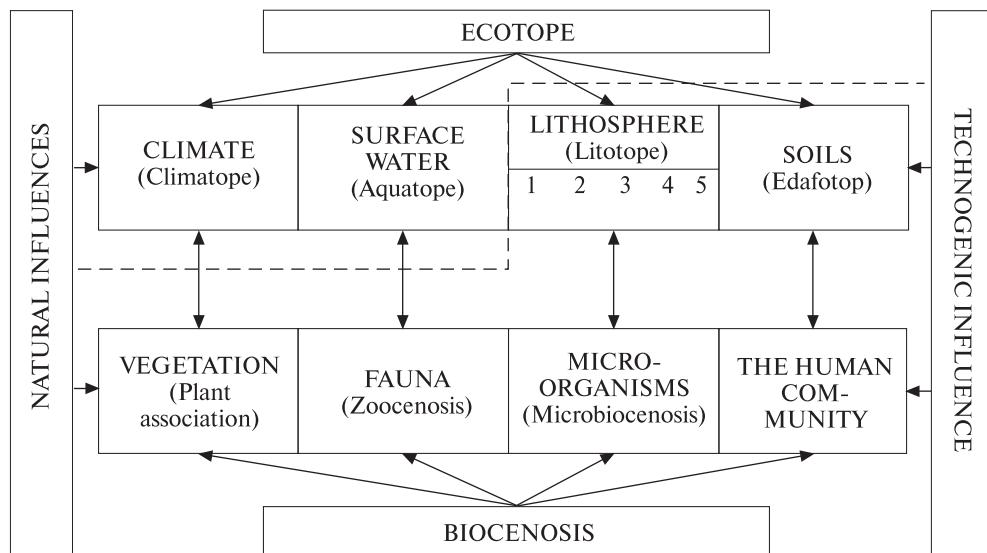


Рис. 2. Схема структури екосистеми з урахуванням геологічної складової та класів дії на неї: 1–5 — параметри літосфери: 1 — склад, будова та рельєф геологічного масиву, 2 — підземні води, 3 — геохімічні поля, 4 — геофізичні поля, 5 — сучасні ендо- та екзогенні процесси; пунктиром виділені межі еколого-геологічної системи (В.Т. Трофимов, 2009)

Fig. 2. The scheme of ecosystem structure based on the geological component and classes of effects on it: 1–5 — the parameters of the lithosphere: 1 — composition, geological structure and relief of the geological massif, 2 — groundwater, 3 — geochemical fields, 4 — geophysical fields, 5 — modern endogenous and exogenous processes; dots marked the boundary of environmental-geological system (V.T. Trofimov, 2009)

жающей среды, разработки и обоснования природоохранных мероприятий.

В цикле научных трудов "Геохімія техногенезу: токсичні елементи в навколошньому природному середовищі України" сотрудники ИГМР, ИГН и ГУ "ИГОС" НАН Украины во главе с Э.Я. Жовинским впервые в мировой практике разработали методологию интегрированной геоэкологической оценки окружающей природной среды урбанизированных территорий. С этой целью проведено комплексное геохимическое картирование с использованием ГИС-технологий и моделирования геохимических систем на основе термодинамического анализа, разработаны новые методы исследований вещественного состава пород в геохимии. Эта работа отмечена Государственной премией Украины в области науки и техники (2006).

Остановимся на актуальных направлениях развития современной экологической геохимии в Украине и вкладе в это направление со-трудников ИГМР НАН Украины.

Геохимия ландшафтов. Основываясь на фундаментальных работах Б.Б. Полянова, сотрудники ИГМР НАН Украины осуществили изучение геохимии ландшафтов Украины. Под руководством доктора геолого-минералогичес-

ких наук Б.Ф. Мицкевича были проведены лито-, гидро- и биогеохимическое исследования территории Украинского щита. В работах Б.Ф. Мицкевича "Геохимические ландшафты Украинского щита" (1971) и "Основы ландшафтно-геохимического районирования" (1981) обобщены данные о содержании химических элементов в кристаллических и осадочных породах, почвах и золе растений. Впервые приведена схема ландшафтно-геохимического районирования территории Украинского щита как теоретическая основа повышения эффективности поисков рудных месторождений, связанных с кристаллическими породами по их вторичным ореолам и потокам рассеивания: выделено пять ландшафтно-геохимических районов, которым соответствуют разные условия протекания геохимических процессов. Рассмотрены физико-химические условия гипергенной миграции металлов и степень участия химических элементов пород докембрийского фундамента в процессах современного гипергенеза. Полученная информация имеет большое значение для решения задач поисковой и экологической геохимии.

В дальнейшем сведения о закономерностях распределения химических элементов в ландшафтах Украины позволили построить ланд-

шахтно-геохимическую карту всей территории Украины (Л.С. Галецкий, В.И. Почтаренко, 2001) с учетом условий гипергенной миграции микроэлементов в биокосных системах различных природных и техногенных ландшафтов.

На основании большого фактического материала отраслевых геологических организаций и институтов геологического профиля системы НАН Украины были созданы атласы "Геологія і корисні копалини України" (ред. Л.С. Галецький, 2001), "Національний атлас України" (гол. ред. Л.Г. Руденко, 2007). В эти атласы были включены ландшафтно-геохимическая карта Украины, карты экологического состояния природной среды (атмосферы, гидросферы, почвы, растительного и животного мира и др.), а также антропогенного влияния на природную среду, предотвращение ухудшения экологического состояния природной среды.

Геохимия почв. Значительная часть исследований украинских ученых-геохимиков направлена на изучение геохимии почв. По мнению Н.С. Касимова и А.И. Перельмана (1992), это направление включает в себя несколько основных концепций, лежащих на стыке химии почв, агрохимии, почвоведения, геохимии ландшафта и биогеохимии: 1) распространенность микроэлементов, т. е. вопрос о кларковом содержании; 2) геохимия процессов почвообразования; 3) латерально-миграционная дифференциация; 5) техногенное загрязнение, техногенная геохимическая трансформация почв и др.

Изучение геохимии почв в ИГМР НАН Украины в настоящее время проводится под руководством Э.Я. Жовинского. Им впервые были установлены кларки содержания фтора в почвенных разностях Украины (1976, 1979, 1980). На основании этих данных были построены карты закономерностей распределения фтора и других микроэлементов, а также описаны особенности их миграции в разных ландшафтно-геохимических зонах страны. На основании детального изучения физико-химических свойств почв (окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных условий, а также минералогических особенностей почвенных отложений) Э.Я. Жовинский установил особенности физико-химической миграции микроэлементов в почвенном покрове Украины (1979). Эти сведения послужили основа-

нием не только в ходе литогеохимических поисков полезных ископаемых, но также и при проведении эколого-геохимических исследований.

Э.Я. Жовинский был инициатором региональных геохимических исследований почв Украины в рамках Международного проекта по геохимическому картированию сельскохозяйственных и пастбищных земель Европы (Э.Я. Жовинский, В.Р. Клос, 2013). Для определения фонового содержания элементов в почвах разных регионов Украины учитывались ландшафтно-геохимические условия территории. Такой подход позволил определить геохимические параметры почв в границах 13 классов геохимических ландшафтов.

Особое значение в настоящее время как в химии почв, так и в экологической геохимии приобретает изучение форм нахождения микроэлементов в почвах.

Как отмечает Г.Н. Бондаренко (2004), у истоков геохимической концепции формирования экологической обстановки в зонах техногенного загрязнения стоял Э.Я. Жовинский, обосновавший приоритет подвижных форм тяжелых металлов, а не их валового содержания в почвах. На основании большого объема фактического материала, а также опытно-методических работ им установлено значительное превышение содержания подвижных форм тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах относительно почв так называемых условно чистых территорий.

Особое значение изучение форм нахождения приобретает во время исследования биогеохимических процессов трансформации химических элементов в окружающей среде. Формы нахождения токсичных и канцерогенных компонентов в среде жизнедеятельности во многом определяют дальнейшие пути их миграции и ту опасность, которую они могут представлять для окружающей среды.

Следует отметить, что за последние десятилетия изучение форм нахождения микроэлементов в почвах вышло на новый научный уровень, т. к. изменились подходы к исследованию почв.

Важный вклад в изучение форм нахождения тяжелых металлов в почвах Украины внесли А.И. Самчук, Г.Н. Бондаренко, В.В. Долин и др. В публикации "Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах" (1998) представлены

результаты изучения влияния физико-химических свойств почвенно-поглотительного комплекса, комплексообразования и сорбции на мобильные формы элементов. На основе исследований и апробации более чем тридцати экстрагентов с разными химическими свойствами в широком диапазоне рН этими исследователями была разработана молекулярно-коллоидная модель образования мобильных форм токсичных элементов в почвах.

В работе Э.Я. Жовинского "Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины" (2002) представлены результаты исследования подвижности элементов в почвенных системах территории Украины. Подвижность обусловлена свойствами почвенных отложений связывать химические элементы в малоподвижные соединения. Показателем подвижности химических элементов служит потенциальная буферная способность почв. Результаты экспериментальных работ позволили рассчитать потенциальную буферную способность почв к загрязнению токсичными элементами. Установлена зависимость потенциальной буферной способности почв от их физико-химических свойств (содержание глины, гумуса, емкости катионного обмена, рН почвенного раствора).

Особое внимание уделяется изучению некоторых токсичных химических элементов в почвах Украины. Рассмотрены закономерности миграции бериллия в различных ландшафтно-геохимических зонах Украины. С применением экспериментальных методов изучено комплексообразование бериллия в водных растворах, определен состав и устойчивость комплексных соединений как с органическими, так и с неорганическими лигандами. Выявлены закономерности накопления бериллия на сорбционных барьерах (А.И. Самчук, 1984).

Установлены особенности распределения ртути в системе почвообразующая порода — почва — раствор. Определено содержание и формы нахождения ртути на условно чистых и загрязненных территориях Крыма. Данна оценка влияния ртути на геологическую среду Крымского п-ова, наработаны критерии разбраковки природных и техногенных аномальных полей ртути. На основе литогеохимического опробования построены карты содержания ртути в почвах и почвообразующих породах, которые можно использовать при оценке и прогнозе эколого-геохимического

состояния ландшафтов Крыма (А.И. Радченко, 2003).

Выявлены закономерности распределения хрома в объектах окружающей среды (почвах, подземных и поверхностных водах) на территории дендропарков "Александрия" (г. Белая Церковь), "Кагарлыцкий" (г. Кагарлык), "Софievka" (г. Умань) и месторождения хромитовых руд. Рассчитанные формы миграции хрома для природных растворов разного состава условно чистых и техногенно загрязненных территорий позволили обнаружить связь между содержанием хрома и других элементов (Э.Я. Жовинский, С.М. Кулик, 2004).

Установлены закономерности пространственного распределения кадмия в зоне аэрации техногенно загрязненных территорий Украины. Определены основные формы нахождения кадмия в почвах и его миграционная способность в системе почва — раствор — растение (И.В. Кураева, А.В. Яковенко, 2011).

Впервые установлены закономерности распределения селена в почвах и растительности регионов Украины. Для разных типов почв выявлены ассоциации селена с тяжелыми металлами природного и техногенного происхождения. Установлены формы нахождения селена в природных и техногенных почвах ландшафтно-геохимических зон Украины (А.И. Самчук, Э.С. Попенко, 2012).

Особое значение для определения фонового содержания химических элементов в почвах имеет изучение заповедного фонда Украины. Этой проблеме посвящена монография "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника" (Е.Я. Жовинський, Н.О. Крюченко, П.С. Папарига, 2012), в которой представлены результаты изучения закономерностей распределения химических элементов и их подвижных форм в объектах окружающей среды Карпатского биосферного заповедника.

Экологическая гидрогеохимия занимает особое место среди основных направлений развития современной гидрогеохимии. Ухудшение экологического состояния природных вод в настоящее время происходит быстро: в последние десятилетия эта проблема приобрела качественно новый характер, позволяющий говорить о глобальном экологическом кризисе.

Современные гидрогеохимические исследования в Украине основываются на работах выдающихся отечественных ученых. Результатом

фундаментальных исследований В.М. Шестопалова, В.И. Лялько (1989) и др. стала разработка теоретических основ и методических принципов исследования закономерностей водообмена в гидрогеологических структурах Украины, создание новых и усовершенствование существующих методов и методик гидрогеологических исследований, выявление и всестороннее исследование региональных закономерностей формирования водообмена и ресурсов подземных вод, выявление и исследование процессов формирования качественных и количественных характеристик подземных вод Украины под воздействием техногенных факторов.

Обобщая накопленные многочисленные данные и анализируя соотношение состава воды и горных пород при исследовании постседиментационных изменений домозойских осадочных пород Подольского Приднестровья Э.Я. Жовинский (1981) разработал новые подходы к поискам флюорита и полиметаллов с учетом физико-химических условий эпигенетического рудообразования. Эти исследования послужили основой разработки современных методов экологической гидрогеохимии, которые можно использовать не только при гидрогеохимических поисках полезных ископаемых, но и экологических исследованиях.

Впервые выявлены особенности распределения фтора в питьевых водах Львовской, Одесской, Полтавской областей Украины. Показана возможность распознавания природных и техногенных аномалий этого уникального элемента. Выявлены основные геохимические факторы формирования некондиционных по содержанию фтора питьевых вод Украины, которые влияют на возникновение эндемических заболеваний (Н.О. Крюченко, 2008).

Особое внимание уделяется изучению йода и брома в нефтяных водах Днепровско-Донецкой впадины и их роли для гидрогеохимических поисков углеводородов (Н.О. Крюченко, М.В. Кухарь, 2014).

Актуальна проблематика исследований химического состава подземных вод с целью использования их для лечебно-оздоровительных целей. Добыча минеральных вод, которые используются для профилактического лечения заболеваний в бальнеологии — это прибыльная и развитая сфера промышленности во многих странах мира, в том числе и в Украине. Природные процессы формирования минеральных вод,

формы миграции микроэлементов в них, определение специфических и неспецифических компонентов и физических свойств — основа отечественной классификации минеральных вод Украины, разработанной В.М. Шестопаловым, Г.Н. Негодой, Н.П. Моисеевой (2003) и др.

Селенистые минеральные воды впервые выявлены на территории Ивано-Франковской и Львовской областей. Их можно рекомендовать для бальнеологического использования (В.М. Шестопалов, А.И. Самчук, Э.С. Попенко, 2012).

В последнее время сотрудники ИГМР НАН Украины, следуя теоретическим разработкам Э.Я. Жовинского в области геохимии природных вод, получили новые данные об особенностях распределения макро- и микроэлементов (Ba, Cr, Ag, Fe, Mn, Cu, Sr, Mo, V, Ni, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sc, La, Y, Yb) в артезианских питьевых водах бортовой части Днепровского артезианского бассейна, используемых для бюветного водоснабжения. Установлено повышение концентрации Na и Cl в бюветных водах северо-восточной части Киева, которые определяются природными гидрогеологическими процессами. Впервые определены основные формы миграции химических элементов в подземных водах сеноманского и юрского горизонтов бортовой части Днепровского артезианского бассейна с помощью методов термодинамического анализа и математического моделирования и установлено преобладание свободных незакомплексированных ионов (И.В. Кураева, Е.С. Злобина, 2012).

Изучены геохимические особенности распределения микроэлементов в поверхностных водах Киевской городской агломерации. Доказано, что концентрация, формы нахождения и степень токсичности микроэлементов в водных системах зависят от соотношения процессов коагуляции, осаждения, сорбции, комплексообразования с растворенными органическими и неорганическими лигандами. Полученные данные свидетельствуют о сложных санитарно-гигиенических условиях территории (И.В. Кураева, А.И. Самчук, 2011).

Урбогеохимия. Это новое направление в экологической геохимии. Геохимические исследования крупных городских агломераций в Украине были начаты под руководством Э.Я. Жовинского сотрудниками ИГМР НАН Украины. Был составлен экологический паспорт Святошинского района г. Киев, работы выполнены

с применением современных методов исследований. Получена информация о характере и степени загрязнения территории Киева, выделены участки с аномальным содержанием токсичных элементов и спроектированы детальные эколого-геохимические исследования и мероприятия по охране окружающей среды города (Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, 1991).

Также были исследованы урбанизированные территории Восточной Украины, пребывающие под влиянием разных промышленных предприятий. Накоплен большой фактический материал о закономерностях распределения химических элементов в почвах техногенных ландшафтов Украины. Техногенно загрязненные объекты окружающей среды исследованы в Луганской, Днепропетровской, Донецкой, Кировоградской, Черкасской, Киевской областях (Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, 2002).

Продолжая исследования в этой области ученики школы Э.Я. Жовинского установили особенности геохимического распределения и определили геохимические ассоциации тяжелых металлов в объектах окружающей среды под влиянием предприятий черной металлургии (на примере городов Мариуполь, Днепродзержинск, Алчевск). Построены картыmono- и полиэлементного загрязнения почв этих территорий. Установлены количественные критерии выделения техногенных геохимических аномалий тяжелых металлов на основе определения форм их нахождения и показателей подвижности в почвах, растительности и донных отложениях. Определены качественные и количественные изменения биогеохимических показателей почв на основе исследования микробиологических сообществ в зоне влияния предприятий черной металлургии по сравнению с фоновыми участками (И.В. Кураева, Ю.Ю. Войтюк, 2012).

В результате комплексного эколого-геохимического опробования зоны аэрации техногенно загрязненных ландшафтов под влиянием предприятий цветной и химической промышленности впервые исследованы основные закономерности распределения кадмия и других тяжелых металлов в объектах окружающей среды с использованием ГИС-технологий. Исследована миграционная способность кадмия в системе почва — растительность, изучено влияние агрохимических средств на эколого-геохимическое состояние почв сельскохозяйст-

венных агломераций (И.В. Кураева, А.В. Яковенко, 2009, 2011).

В рамках международной концепции об устойчивом экологическом развитии стран мирового сообщества по инициативе и под руководством Э.Я. Жовинского впервые в Украине в конце 1980-х гг. были начаты и продолжаются до настоящего времени масштабные исследования эколого-геохимического состояния почв объектов заповедного фонда Украины, включая биосферные заповедники и национальные парки, и создание на этой основе комплексной системы мониторинга заповедных и прилегающих к ним территорий с разной антропогенной нагрузкой (Э.Я. Жовинский, 2000, 2013).

Биогеохимия. Как указано выше, одним из основных направлений экологической геохимии служит биогеохимия. Основные положения биогеохимии были изложены В.И. Вернадским. В ИГМР НАН Украины несколько десятилетий ведутся работы в биогеохимическом направлении.

Для территорий зон влияния предприятий цветной металлургии и химической промышленности в почвах определены специфические микомицеты *Aspergillus niger* и *Paecilomyces variotti*, индекс меланизации которых в три раза выше, чем в почвах условно чистых территорий (И.В. Кураева А.В. Яковенко, 2011). Проведен ряд исследований по изучению видового разнообразия микроскопических грибов в почвах промышленных агломераций Украины. Установлено, что в почвах вблизи предприятий черной металлургии доминируют не типичные для фоновых участков микроскопические грибы: *Mucor plumbeus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Rhizopus stolonifer* и *Aspergillus niger* (И.В. Кураева, Ю.Ю. Войтюк, 2013). Были проведены исследования микроскопических грибов в образцах питьевой воды из буровых скважин сеноманского и юрского водоносных горизонтов на территории Киева (Е.С. Злобина, 2013).

Определено содержание селена в ассоциации с тяжелыми металлами в болотальных грибах Украинского Полесья и установлены особенности миграции в трофической цепи. Получены данные о содержании селена и геохимических условий его поступления в разные виды водорослей. Рассчитаны коэффициенты биологического поглощения селена и тяжелых металлов водорослями в акватории Черного

моря (А.И. Самчук, Т.В. Огарь, Э.С. Попенко, 2012).

Микроэлементология. В последние десятилетия возникло новое направление в медицине — микроэлементология, изучающая сбалансированное обеспечение микроэлементами тканей и органов человека. Накопился значительный фактический материал о болезнях, патологическую основу которых составляет дисбаланс определенных микроэлементов. В предложенной классификации А.П. Авцына и П.П. Жаворонкова (1983) известные в настоящее время микроэлементозы разделены на четыре группы: 1) природные эндогенные — наследственные, вызываемые патологией хромосом; 2) природные экзогенные — связанные с содержанием микроэлементов в среде обитания человека (почва, вода, воздух); 3) техногенные — обусловленные избытком микроэлементов в зоне производственной деятельности; 4) ятогенные — возникающие под влиянием лечебных препаратов.

По данным геохимических исследований, проводимых сотрудниками ИГМР НАН Украины, установлены регионы с недостатком или избытком эссенциальных микроэлементов (2002, 2008). Исследованы территории с опасным для проживания человека уровнем загрязнения природных сред. В результате проведения такого рода геохимических исследований появилась основа для создания биогеохимического районирования территорий Украины.

Особое внимание было уделено изучению геохимии микроэлементов в природных водах Украины. Специальные исследования показали, что важное значение приобретает содержание различных форм фтора, зависящее от химического состава воды, pH, Eh, температуры и других факторов (Н.О. Крюченко, 2006).

На основе комплексного анализа химического состава вод сеноманского и юрского горизонтов Днепровско-Донецкого артезианского бассейна впервые рассчитаны биологически значимые значения концентрации микроэлементов, что может быть положено в основу медико-экологической оценки подземных вод для питьевого водоснабжения (И.В. Кураева, Е.С. Злобина, 2008).

Необходимо отметить, что изучение микроэлементозов, связанных с природными и техногенными факторами, следует начинать с детального изучения геохимического поведе-

ния микроэлементов в таких жизненно важных для человека природных средах, как вода, почва, растительность.

Физико-химическое моделирование. Изучение миграции химических элементов в биокосных системах в настоящее время невозможно проводить без использования методов математического моделирования.

Например, в 1960-е гг. считали очень сложным, практически невозможным расчет ионного микроэлементного состава природных вод (С.А. Брусиловский, 1963). Позже развитие и усовершенствование вычислительной техники и накопление массивов термодинамических данных обусловили развитие нового направления в геохимии подземных вод — физико-химического моделирования гидрогеохимических процессов. Оно позволяет решать на принципиально новом научном уровне гидрогеохимические проблемы, связанные с экологическим состоянием среды. При этом моделирование геохимических процессов, связанных с миграцией тяжелых металлов и радио-изотопов в объектах окружающей среды, выдвигает новые требования к подходам физико-химического моделирования природных систем, а также к чувствительности и точности аналитического определения содержания компонентов в них.

Расчеты равновесия в природных многокомпонентных системах — подземных водах Украины, выполняли с использованием термодинамического анализа и математического моделирования, в том числе программы *PHREEQC*. Основой для таких расчетов послужили современные представления о миграционных формах химических элементов в природных растворах (Н.О. Крюченко, 2008). Термодинамическое моделирование форм миграции тяжелых металлов в пресных артезианских водах сеноманского и юрского водоносных горизонтов, используемых для биогенного водоснабжения г. Киев, было выполнено с использованием программного комплекса *GEMS*, который основывается на методе минимизации энергии Гиббса (Е.С. Злобина, 2013). Определение миграционных форм металлов в почвенных растворах загрязненных почв Украины определяли по программе *MINTEQA2* (Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, 2002).

Кинетическая модель физико-химической трансформации техногенных радионуклидов в почве, разработанная Г.Н. Бондаренко, Л.В. Ко-

ноненко (1992), охватывает совокупность процессов мобилизации, иммобилизации и ремобилизации. Авторы рассматривают кинетику трансформации техногенного вещества, кинетику образования мобильных и фиксированных физико-химических форм радионуклидов в почвах. Принципы, предложенные в этой модели, можно использовать и для изучения физико-химической трансформации тяжелых металлов в почвах техногенно загрязненных территорий.

Использование методов физико-химической термодинамики, кинетики и моделирования позволяет проводить исследования, выполнять интерпретацию и прогнозирование геохимических процессов и явлений на новом качественном уровне.

Обзор научных работ (В.Т. Трофимов, 2009; В.В. Куриленко, 2004; Ю.Н. Водяницкий, 2009; Э.Я. Жовинский, 2002; Г.Н. Бондаренко, 1992) по основным направлениям развития экологической геохимии позволил выделить ключевые на современном этапе проблемы: отсутствие систематического эколого-геохимического исследования территорий; отсутствие единой системы получения и анализа геохимических данных; недостаток знаний об условиях миграции и накопления химических элементов в природных и природно-техногенных условиях; недостаток знаний о влиянии химических элементов на биологические виды, индивиды, биоту в целом; отсутствие знаний об особенностях влияния природных и техногенных геохимических полей на возникновение и развитие микроэлементозов у населения.

Поступила 16.06.2014

I.V. Kuraieva

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: yuliasun86@mail.ru

**СУЧАСНИЙ СТАН ТА ОСНОВНІ ПРОБЛЕМИ
ЕКОЛОГІЧНОЇ ГЕОХІМІЇ В УКРАЇНІ**

Проаналізовано розвиток сучасної екологічної геохімії в Україні. Показано нову структуру екосистеми з урахуванням геологічної складової. Розглянуто параметри, що визначають екологого-геохімічні умови екосистеми та фактори формування цих умов. Доведено, що екологічна геохімія розвивається на основі багатьох навчальних дисциплін: геохімії ландшафтів, геохімії ґрунтів, гідрогеохімії, біогеохімії, урбогеохімії, мікроелементології, фізико-хімічного моделювання. Розкрито внесок співробітників Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України у вирішенні теоретичних і практичних проблем екологічної геохімії.

Ключові слова: екологічна геохімія, мікроелементи, міграція.

I.V. Kuraieva

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: yuliasun86@mail.ru

**CURRENT STATE AND MAIN PROBLEMS
OF ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY
IN UKRAINE**

The analysis of development of environmental geochemistry is conducted in Ukraine. It is shown that the environmental geochemistry was developed based on the following academic disciplines: geochemistry of landscapes, geochemistry of soils, hydrogeochemistry, biogeochemistry, urban geochemistry, physical and chemical modeling. The scientific contribution of E.Ya. Zhovynsky, his students and participation of employees of M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine is considered to be the main force of development of these trends. The paper studies the main problems of the current state of environmental geochemistry.

Keywords: environmental geochemistry, trace elements, migration.

УДК 550.84 : 551.49 : 531 : 550.4

С.В. Кушнір, М.В. Кость, Р.П. Паньків

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79060, м. Львів, Україна, вул. Наукова, 3-а
E-mail: M_Kost_2007@ukr.net

ХІМІЧНЕ ЗВ'ЯЗУВАННЯ БРОМУ ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ ІЗ ПРИРОДНИХ ВОД (ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ)

Визначено і обґрунтовано три основні шляхи хімічного зв'язування брому із природних вод органічними речовинами. Для HBr це реакції приєднання по подвійних зв'язках ненасичених сполук; для іонів Br⁻ — радіохімічне окиснення радикалами OH[·] до елементарного брому з наступним бромуванням органічних речовин або пряме біохімічне зв'язування у броморганічні сполуки. Наведені приклади геологічної реалізації усіх трьох шляхів.

Ключові слова: природні води, хлор-бромний коефіцієнт, хімічні реакції, термодинамічні розрахунки, радіохімічні процеси, броморганічні сполуки.

Вступ. Хлор і бром мають подібні хімічні властивості, тому в геохімічних процесах поводяться приблизно однаково. Внаслідок високої розчинності хлориди і броміди натрію в ході геологічної історії Землі нагромаджувались у водах морів і океанів, де вже давно встановилось практично незмінне співвідношення між цими елементами [13]:

$$\text{Cl/Br (мас.)} \approx 300 \text{ або Cl/Br (мол.)} \approx 670.$$

Розділення іонів Cl⁻ і Br⁻ починається лише на галітовій стадії утворення евапоритів, коли в лагунах осаджується NaCl, а бром залишається в розсолах. Максимальна концентрація Br⁻ досягається в ропі, де вже йде осадження хлоридів магнію [10].

Внаслідок промивання морських осадків прісними водами атмосферних опадів утворюються підземні води з такими хлор-бромними коефіцієнтами [14, 15, 19]:

I. Cl/Br (мас.) ≈ 300 — для осадків догоалітових стадій евапоритового процесу;

II. Cl/Br (мас.) < 300 — води розбавлення розсолів галітової та пізніших стадій евапоритових процесів;

© С.В. КУШНІР, М.В. КОСТЬ, Р.П. ПАНЬКІВ, 2014

ISSN 0204-3548. *Мінерал. журн.* 2014. 36, № 3

III. Cl/Br (мас.) >> 300 (до 8000 [16]) — води вилуговування осадків збагачених кам'яною сіллю NaCl.

З появою життя на Землі з'явився новий фактор впливу на величину хлор-бромного коефіцієнта — зв'язування брому живою органічною речовиною з утворенням різноманітних броморганічних сполук (БОС). Тому в місцях накопичення залишків живої органіки у ході її руйнування підземні води можуть значно збагатитись бромом (наприклад нафтові води) і стають схожими на води типу II. Різке посилення антропогенного впливу на поверхневі води в XX ст. призвело до появи ще одного типу вод — вод забруднення ("води стоків"), які почали помітно впливати на якість підземних вод, що використовуються в системах водопостачання. Ці води збагачені хлором і їх Cl/Br (мас.) коефіцієнт зазвичай має значення близько 1000. Типи цих вод (і їх суміші) досить легко ідентифікувати на діаграмах (рис. 1), які віднедавна почали використовувати в гідрохімії [19, 20].

Враховуючи зазначене, автори [3] вважають, що величина Cl/Br (мас.) > 1000 в деяких пластових водах на газових родовищах Передкар-

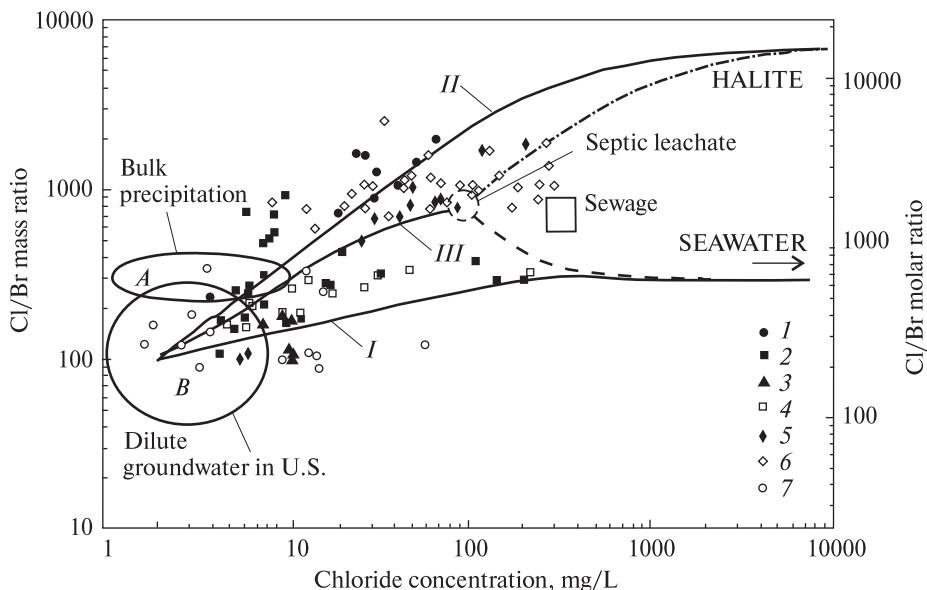


Рис. 1. Значення хлор-бромних коефіцієнтів у різних типах природних вод [19]: I — морські води, II — води вилугувування галіту (NaCl), III — "води стоків". Окремо виділені зони атмосферних опадів (A) і ґрунтових вод у США (B). Свердловини в досліджуваних водних горизонтах: 1 — східні льодовикові відклади; 2 — Флорида, 3 — північні плоскогір'я, 4 — центральна долина, 5 — центральні льодовикові відклади, 6 — басейн і хребет Юта, 7 — басейн і хребет Невада

Fig. 1. Values of chloride/bromide coefficients in different-type natural waters [19]: I — sea waters, II — waters of halite leaching (NaCl), III — "waste waters". Separately are singled out zones of atmospheric precipitation (A) and ground waters in USA (B). Public supply wells in studied aquifers: 1 — eastern glacial deposits; 2 — Florida, 3 — northern high plains, 4 — central valley, 5 — central glacial deposits, 6 — basin and range Utah, 7 — basin and range Nevada

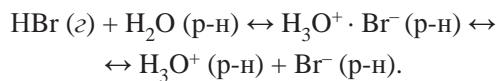
патського прогину обумовлена припливом со-лянок вилугувування із засолених порід Стебницького насуву. Проте води зі ще більшим (понад 10000) значенням Cl/Br (мас.) виявлені недавно і в пластових водах Локачинського та Великомостівського газових родовищ, що розташовані на східному борту Львівського палеозойського прогину, де мінералізація морських вод ніколи не досягала стадії осадження NaCl . Як могли сформуватись такі води в породах девону і кембрію — невідомо. Але очевидно, що це могло статися лише в результаті хімічного зв'язування брому в цих породах розсіяною органічною речовою.

Завдання роботи: за допомогою методів фізико-хімічного аналізу з'ясувати, які типи хімічних реакцій брому з органічними речовинами могли привести до появи підземних вод з Cl/Br (мас.) > 8000 .

Основна маса брому в природних водах існує у вигляді бромід-іонів Br^- ; у кислому середовищі за підвищеної температури — і у формі молекул HBr . Форми ж існування органічних речовин надзвичайно різноманітні. Серед них є різні види вуглеводнів, спиртів, карбонових кислот, амінів та ін. При цьому в про-

дуктах розкладу природних органічних речовин найчастіше трапляються складні високомолекулярні сполуки, в макромолекулах яких можуть бути присутні практично всі відомі типи функціональних груп (у тому числі OH^- , NH_2^- , SH^- , NO_2^-) та хімічних зв'язків між атомами вуглецю. Тому доцільно розглянути окремо можливі хімічні реакції HBr і Br^- лише з типовими представниками різних класів органічних сполук.

Реакції за участю HBr . Бромід водню HBr за нормальних умов є газом, який дуже добре розчиняється у воді з утворенням сильної бромідної кислоти:



Відомо [8, с. 840], що ступінь дисоціації 0,1 М HBr за 20°C дорівнює 93,5 %. Отже, 6,5 % брому знаходитьться в цьому розчині у вигляді іонічних пар $\text{H}_3\text{O}^+\text{Br}^-$ (спрощено H^+Br^-) та молекул HBr . Сильна екзотермічність процесу гідратації HBr засвідчує, що в процесі нагрівання значення концентрації HBr і $\text{H}_3\text{O}^+\text{Br}^-$ у розчині будуть зростати. Отже, молекули HBr у водних розчинах можуть існувати лише в силь-

нокислому середовищі за підвищеної температури. Щоб з'ясувати їхню здатність до реакцій з різними органічними речовинами, проведено термодинамічний аналіз типових реакцій (за даними фундаментального довідника [12] для газоподібних речовин). Звичайно, що одержані результати (табл. 1) не можуть співпадати з термодинамічними характеристиками цих же реакцій у водних розчинах, але вони достатні для оцінки імовірності цих реакцій. Для порівняння в табл. 1 включені також дві реакції з вільним бромом (Br_2), які легко йдуть навіть за невисокої температури.

Нагадаємо, що зміни ентальпії (ΔH°) для екзотермічних реакцій завжди негативні, а для ендотермічних — позитивні. Але реально реакція може відбуватись лише тоді, коли її ΔG° (зміна енергії Гіббса) виявиться негативним. При цьому імовірність реакції тим більша, чим негативніша її величина ΔG° .

Із табл. 1 видно, що обмінні реакції HBr з похідними вуглеводнів можливі лише зі спиртами та амінами (реакції 1 і 2), які не мають ароматичних радикалів. Але найвигідніші термодинамічні характеристики мають сильно екзотермічні реакції приєднання HBr до ненасичених вуглеводнів (реакції типу 6). Самі ж вуглеводні, як насычені, так і ароматичні, в обмінні реакції з утворенням водню (реакції 10 і 11) вступати не можуть. Проте легко повинні реалізовуватись зворотні реакції дебромування воднем, які мають такі ж самі термодинамічні характеристики, тільки з протилежними знаками. Реакції вуглеводнів із елементарним бромом не мають термодинамічних обмежень і можуть відбуватися в широкому діапазоні значень температури.

Одержані результати узгоджуються з фактичними даними органічної хімії, але не можуть нічого повідомити про температурний поріг відповідних реакцій, який визначається лише величиною їх енергії активації. У нашому випадку можна стверджувати, що енергія активації реакцій з елементарним бромом має бути значно меншою, ніж в аналогічних реакціях за участю HBr , оскільки енергія зв'язку (D_o) в молекулах Br_2 набагато менша: $D_o(\text{Br}-\text{Br}) = 190,2 \text{ кДж/моль}$, а $D_o(\text{H}-\text{Br}) = 390,5 \text{ кДж/моль}$. Тому можна очікувати, що навіть реакції HBr з ненасиченими сполуками (типу 6) реалізовуватимуться лише за $t > 100^\circ\text{C}$, тобто в гідротермальних умовах.

На рис. 2 представлені дані про хлор-бромні коефіцієнти у водах грифонів і струй в гідро-

термальній системі *Salton Sea*, де породи на глибині у зоні розлому нагріті до $200-300^\circ\text{C}$ [21]. Як видно, виразно проявились два різних тренди змін Cl/Br (мас.) з ростом концентрації хлору у воді. Тренд 2 автори справедливо відносять до вод вилуговування кам'яної солі NaCl , а тренд 1 вважають результатом термодифузійного концентрування морської води у зоні високих значень температури. Проте залишається незрозумілим, чому в цих водах величина Cl/Br (мас.) виявилась не близькою до 300, а в декілька разів більшою. На наш погляд,

Таблиця 1. Термодинамічні характеристики (кДж/моль) газофазних реакцій HBr з різними типами органічних сполук (розраховано за даними [12])

Table 1. Thermodynamic characteristics (kJ/mole) of gas-phase reactions of HBr with different type organic compounds (calculated on the basis of data [12])

Номер реакції	Реакція (ідеальні гази)	298 K		400 K	
		ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
<i>Похідні вуглеводні</i>					
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	-34,8	-33,4	-34,5	-33,0
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NH}_3$	-27,5	-26,5	-27,6	-26,1
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{S}$	-1,84	-1,42	-2,14	-1,26
<i>Ароматичні сполуки</i>					
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	-4,23	-3,94	-4,48	-3,81
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{NH}_3$	8,71	8,96	8,16	9,04
<i>Ненасичені сполуки</i>					
6	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{CH}_3\text{CHBrC}_2\text{H}_5$ бутен-1 2-бромбутан	-83,8	-43,8	-83,9	-30,2
7	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 1-бромбутан	-71,0	-30,9	-71,3	-17,2
8	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{CH}_3\text{CHBrC}_2\text{H}_5$ бутен-2	-76,9	-38,4	-76,4	-25,3
9	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ бутен-1 1-бромбутан	-0,33	-2,89	-0,88	-3,73
<i>Вуглеводні</i>					
10	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$	56,9	60,0	58,2	60,7
11	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$	58,4	62,3	60,0	63,2
12	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	-15,6	-46,7	-45,9	-51,0
13	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	-14,2	-44,5	-44,2	-48,5

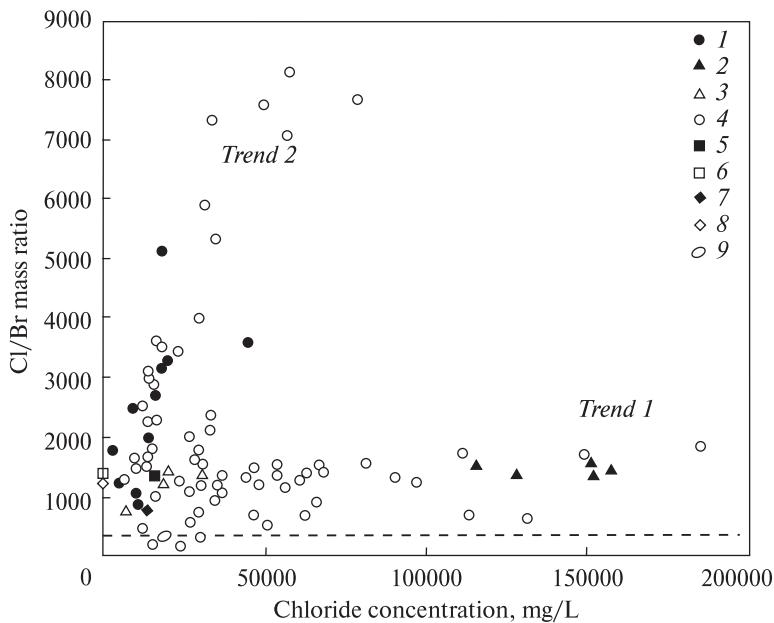


Рис. 2. Хлор-бромні коефіцієнти у водах грифонів і струй в гідротермальній системі Salton Sea, Каліфорнія, США [21]. Пунктиром позначена лінія концентрування морської води до осадження галіту; 1 — окремі дослідження; 2 — гіперсоляні; 3 — низькі рівні; 4 — А. Шурц, неопубл. дані; 5 — оз. Солтон Сі; 6 — зрошувальна вода; 7 — дренажні води (max); 8 — дренажні води (med); 9 — морська вода

Fig. 2. The chloride/bromide coefficients in waters of griffons and streams in the hydrothermal system Salton Sea, California, USA [21]. Dotted line is a line of concentration of sea water up to halite precipitation; 1 — this study; 2 — hypersaline; 3 — low TDS; 4 — A. Sturz, unpubl. data; 5 — Salton Sea; 6 — irrigation waters; 7 — drain water (max); 8 — drain waters (med); 9 — sea water

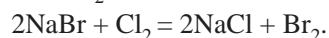
причиною цієї аномалії могло бути хімічне зв'язування значної частини брому морської води шляхом приєднання HBr до ненасичених фрагментів органічної речовини осадових порід, частина якої постійно виноситься у вигляді важких бітумів у складі мінеральної частини вод грифонів.

Реакції за участю іонів Br^- . Теоретично іони Br^- могли б реагувати з органічними речовинами способом заміщення, витісняючи атомні групи, що можуть існувати у вигляді аніонів. Реакції такого роду наведені в табл. 2 разом із розрахованими для них величинами ΔH° і ΔG° за 298 К. Хоч точність цих розрахунків і невелика, вони впевнено вказують на неможливість їх реалізації за невисокої температури. Отже, пряме зв'язування іонів Br^- з органічними речовинами неможливе. Але це може бути, якщо перевести іони Br^- в більш реакційноздатну форму молекулярного брому (Br_2), тобто окиснити бромід-іони.

Кількість природних окиснювачів, які могли б виконати цю роботу, невелика. При цьому для визначення їх здатності окиснювати Br^- необов'язково розраховувати повні термодинамічні характеристики усіх відповідних реакцій; досить обмежитись порівнянням окисновідновного потенціалу системи Br_2/Br^- з відповідними потенціалами інших окиснювачів. Таке співставлення наведено в табл. 3. До числа можливих окиснювачів зараховано і біхромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, натрієва сіль якого іноді використовується для приготування бурильних

розвинів і може потрапляти в підземні води внаслідок буріння свердловин. Для pH-залежних систем величина E° розрахована для кислого, нейтрального і лужного середовищ.

Як видно, елементарний бром сам належить до числа сильних окиснювачів. Система Cl_2/Cl^- має більший окисний потенціал, тому Cl_2 легко витісняє Br_2 із розчинів бромідів:



Але вже іони Fe^{3+} робити цього не можуть. Серед pH-залежних окиснювачів найсильнішими за будь-яких значень pH виявляються вільні радикали OH^\cdot , які часто утворюються у

Таблиця 2. Термодинамічні характеристики (kJ/моль) гіпотетичних реакцій заміщення за участю іонів Br^- (розраховано за даними [6, 12])

Table 2. Thermodynamic characteristics (kJ/mole) of hypothetical displacement reactions with the participation of ions of Br^- (calculated on the basis of data [6, 12])

Номер реакції	Рівняння реакції	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r}) + \text{Br}^-(\text{p-h}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{r}) + \text{OH}^-(\text{p-h})$	62,4	89,0
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}(\text{r}) + \text{Br}^-(\text{p-h}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{r}) + \text{SH}^-(\text{p-h})$	86,1	94,7
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2(\text{r}) + \text{Br}^-(\text{p-h}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{r}) + \text{NO}_2^-(\text{p-h})$	54,2	79,1
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{r}) + \text{Br}^-(\text{p-h}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{r}) + \text{NO}_2^-(\text{p-h})$	106,1	92,9
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{r}) + \text{Br}^-(\text{p-h}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{r}) + \text{OH}^-(\text{p-h})$	93,0	118,5

водах під дією космічних променів або радіації. Дещо слабші окисні властивості має озон O_3 , який може потрапляти з повітря лише у поверхневі води. Очевидно, що OH^- і O_3 повинні легко окиснювати Br^- до Br_2 за будь-яких значень pH.

Значно слабшим окиснювачем виявляється пероксид водню H_2O_2 , який звичайно утворюється у водах в ході "анігіляції" радикалів OH^- ($OH^- + OH^- = H_2O_2$). Проте E° пероксиду водню перевищує E° брому лише в нейтральному і кислому середовищах. Отже, окиснювати Br^- в лужному середовищі H_2O_2 не може. Ще слабші окисні властивості у кисню (O_2), $Cr_2O_7^{2-}$ і MnO_2 ; вони здатні окиснювати Br^- тільки в сильнокислому середовищі.

Отже, в природних умовах практично мають значення лише такі окиснювачі бромідів: OH^- , Cl_2 , O_3 та H_2O_2 . Хлор в цей ряд ми включили тому, що у водах морського походження появляють радикалів OH^- приходить, перш за все, до окиснення іонів Cl^- як найбільш поширених: $2Cl^- + 2OH^- = Cl_2 + 2OH^-$. У таких умовах Cl_2 відіграватиме роль вторинного окиснювача. Окиснення Br^- за участю OH^- , Cl_2 та O_3 відбувається дуже легко, а за участю H_2O_2 вимагає уже великої енергії активації. В роботі [18] показано, що введення H_2O_2 в практично нейтральну стерилізовану воду оз. Тегелер не спричиняє зміни в ній концентрації іонів Br^- . Але після додавання бромпероксидази (кatalізатора) концентрація Br^- у воді починає зменшуватись, а броморганічних сполук — зростати. У присутності фототрофних бактерій *Microcystis aeruginosa* у водах оз. Тегелер самочинно утворюється така ж система, яка залежно від інтенсивності світла періодично змінює у воді концентрації Br^- та БОС. Варто підкреслити, що ця бактеріальна система продовжує працювати і в умовах відсутності світла протягом 12 днів, поки не будуть вичерпані усі запаси бромпероксидази.

Проведений аналіз показує, що в підземних водах на території Волино-Поділля на величину Cl/Br (мас.) звичайно можуть впливати лише два фактори: радіоактивність вмісних порід або надходження поверхневих вод, що заражені фототрофними бромокиснювальними бактеріями.

Загальний радіаційний рівень у породах Львівського палеозойського прогину залежить, очевидно, від вмісту радіоактивних елементів, концентрація яких найвища у вулканогенних

породах. У роботі [9] показано, що відклади силуру в прогині вміщують багато туфів, яких майже немає в породах кембрію та девону. Тому порові і пластові води силуру завжди збагачені радіонуклідами (U^{238} , Ra^{226} , K^{40}). У процесі консолідації силурійських відкладів ці води по різних діз'юнктивних порушеннях були витіснені у породи кембрію і девону, збагачуючи їх радіонуклідами лише у зонах тектонічних порушень. Тому радіаційна активність порід кембрію і девону в прогині є дуже мінливою. Це недавно виявили автори [2], дослідження яких охопили і Великомостівську площину (табл. 4). Як видно, основним адсорбентом радіоактивних елементів були аргіліти та алевроліти. Найменша активність властива доломітам, що мають пов'язано з їх монолітністю. Спробуємо оцінити можливі геохімічні наслідки окиснюваного впливу радіації аргілітів Великомостівської площини, вважаючи, що вона практично не змінювалась протягом останнього мільйона років.

Як відомо [7], радіоліз води призводить до утворення різних продуктів:



Дослідами [5, с. 828] встановлено, що вихід цих продуктів на кожні 100 еВ радіаційної

Таблиця 3. Стандартні окисно-відновні потенціали брому та інших окиснювачів за різних pH (розраховано за даними [1, 4, 21])

Table 3. Standardized oxidation-reduction potentials of bromine and other oxidizers with different pH (calculated on the basis of data [1, 4, 21])

Номер з/п	Рівняння напівреакції	E° , В за		
		pH = 0	pH = 7	pH = 14
1	$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	—	1,065	—
2	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	—	1,359	—
3	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	—	0,771	—
4	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$	1,271	0,857	0,442
5	$O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = O_2 + H_2O$	1,988	1,574	1,160
6	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$	1,77	1,36	0,94
7	$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,24	0,83	0,42
8	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35	0,38	—
9	$OH^- + H^+ + \bar{e} = H_2O$	2,80	2,4	2,0

енергії в нейтральних умовах становить: $G(H_2) = 0,45$; $G(H_2O_2) = 0,70$; $G(H) = 2,7$; $G(OH) = 2,2$ часток.

Із табл. 4 видно, що в 1 кг аргілітів за 1 с проходить в середньому 972 α -розділів (U^{238} , Ra^{226} , $W = 4,78$ MeВ) та 3417 β -розділів (K^{40} , $W = 1,325$ MeВ). Тоді загальна енергія усіх розпадів за 1 с складатиме: $W = 972 \cdot 4,78 + 3417 \cdot 1,325 = 9174$ MeВ. Отже, загальний вихід головного окиснювача OH протягом року досягне: $N = 9174 \cdot 10^4 \cdot 2,2 \cdot 86400 \cdot 365 = 6,36 \times 10^{15}$ часток.

Таким чином, за 1 млн pp. їх вихід становитиме $6,36 \cdot 10^{21}$ часток, які здатні окиснити до елементарного стану таку ж кількість іонів Br^- , що становить:

$$M = 6,36 \cdot 10^{21} / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ моля} \\ \text{або } 847 \text{ mg Br}.$$

Вміст брому в морській воді ~ 67 mg/dm³ [13, с. 159]. Отже, радіогенний гідроксил здатний

окиснити весь бром із 12,6 л морської води і перевести його потім у різні БОС. Але це можливо лише у тому випадку, коли вода виключена із загальної системи кругообігу (ізольований резервуар), а в породах не було інших відновників, крім іонів Br^- . Тому фактичний ефект радіаційного окиснення брому буде меншим не набагато, бо в наших розрахунках не врахована енергія γ -випромінювання, яка у випадку K^{40} ($W = 1,46$ MeВ) навіть більша за енергію β -розділу [11].

Отже, є усі підстави вважати, що саме це відбувалось на Великомостівському газовому родовищі, де за повторного аналізування пластових вод у св. 10 і 23 раптом зафіковано води з Cl/Br (мас.) > 10000 (табл. 5). Припускаємо, що це стало наслідком гідрогеологічного розкриття одного з ізольованих резервуарів, де основна маса іонів Br^- під впливом радіації виявилась зв'язаною в БОС. Відмітимо, що вміст

Таблиця 4. Межі змін радіометричних параметрів порід девону і кембрію на Великомостівській площині [2]

Table 4. Variation boundaries of radiometric parameters of the Devonian and Cambrian rocks in the Velyki Mosty area [2]

Порода	Вік	Питома α -активність, Бк/кг			Питома β -активність, Бк/кг			Вміст U, сер., 10^{-4} %	Вміст K_2O , сер., %
		min	max	сер.	min	max	сер.		
Аргіліти, алевроліти	D	735	1164	972	2632	4323	3417	3,4	5,52
Вапняки	D	50	982	239	206	2300	734	1,2	1,23
Доломіти	D	41	1408	725	174	834	504	2,7	0,86
	D	126	168	147	215	372	293	0,9	0,52
Вапняки	E	463	758	610	250	1601	926	2,3	1,54
Доломіти	E	126	463	351	477	819	659	1,6	1,11
Пісковики	E	210	800	451	177	1401	684	1,9	1,15

Таблиця 5. Води свердловин Великомостівського газового родовища, у яких за повторного аналізування визначено аномально високі хлор-бромні коефіцієнти (за матеріалами ДП "Західукргеологія")

Table 5. Waters from the boreholes of the Velyki Mosty gas field that showed abnormally high chloride/bromide coefficients during reanalyzing (according to material of SE "Zakhidukrgeologiya")

Номер св.	Глибина відбору, м Вік	M , г/dm ³ pH	Формула складу	rNa/rCl	Cl/Br (мас.)	J, mg/dm ³
<i>Основні аналізи</i>						
10	2228—2233 D ₂ st	111 5,2	Cl98SO ₄ 2/ Na76Ca18Mg5	0,78	210	6,34
21	2253—2368 D ₂ ^{lp} _{3+pch}	156 5,8	Cl100/Na66Ca27Mg6	0,67	121	7,40
<i>Повторні аналізи (дати невідомі)</i>						
10	2235—2236 D ₂ st	131 7,5	Cl97SO ₄ 3/ Na69Ca21Mg10	0,71	12344	0,08
21	2285—2290 D ₂ ^{pch}	153 5,2	Cl99SO ₄ 1/ Na70Ca21Mg8	0,71	14679	0,08

Таблиця 6. Пластові води Локачинського газового родовища з високим (понад 1000) значенням хлор-бромних (масових) коефіцієнтів (за матеріалами ДП "Західукргеологія")

Table 6. Formation waters of the Lokachy gas field with a high (over 1000) value of chloride/bromide (mass) coefficients (according to material of SE "Zakhidukrgeologiya")

Номер св.	H, м	Вік	M, г/дм ³	pH	Тип води*	rNa/rCl	Cl/Br (мас.)	J, мг/дм ³
1	994	D ₂	72,66	6,5	Cl/NaCaMg	0,68	1774	0,85
1	1052	D ₂	71,56	5	Cl/NaCaMg	0,65	1621	—
1	1075	D ₁	84,54	6	Cl/NaCaMg	0,63	1418	0,42
1	1143	D ₁	43,77	6,5	Cl/NaCaMg	0,67	5856	—
2	974	D ₂	43,77	6	Cl/NaCaMg	0,72	2243	—
2	1037	D ₁	88,83	5,5	Cl/NaCaMg	0,62	1511	0,85
2	1047	D ₁	13,39	7	ClHCO ₃ SO ₄ /Na	1,39	2482	—
2	1052	D ₁	88,83	5,5	Cl/NaCaMg	0,62	64005	10,0
2	1095	D ₁	58,53	5	Cl/NaCaMg	0,68	5292	—
3	983	D ₂	28,46	6	Cl/NaCa	0,59	22136	—
6	1086	D ₁	41,04	8	Cl/NaCa	0,64	9926	—
8	953	D ₂	72,34	5,5	Cl/NaCaMg	0,65	2609	—
8	968	D ₂	47,96	6,5	Cl/NaCaMg	0,55	3931	—
23	958	D ₂	43,88	6,5	Cl/NaCaMg	0,73	1821	—
23	984	D ₂	37,68	6	Cl/NaCaMg	0,53	8899	0,85
23	988	D ₁	10,19	8	ClHCO ₃ /Na	1,15	3905	—
23	1033	D ₁	9,44	7	ClHCO ₃ /NaCa	0,92	4250	—
23	2065	€	118,87	5	Cl/CaNaMg	0,41	2162	—
27	989	D ₁	10,48	8	ClHCO ₃ /Na	1,15	3905	—
27	1033	D ₁	9,44	7	ClHCO ₃ /NaCa	0,92	4250	—

П р и м і т к а. * У формулі типу води вказані компоненти, вміст яких перевищує 10 %-екв.

N o t e. * in formulas of water type the authors indicate components, which content does not exceed 10 %-eq.

іонів J⁻ в повторних аналізах різко зменшився, що також може бути результатом радіаційного окиснення.

На Локачинському газовому родовищі (ЛГР) води з аномально високим значенням Cl/Br (мас.) поширені набагато більше (табл. 6) і часто займають майже весь розріз девону. Характерно, що тут свердловини (св. 1, 2, 23) з високим значенням Cl/Br (мас.) локалізуються поблизу Локачинського розлому, який міг слугувати шляхом для підйому радіоактивних силурійських вод. Все це дозволяє припустити, що і тут причиною появи вод з аномально високим значенням Cl/Br (мас.) було радіаційне окиснення іонів Br⁻ з наступним бромуванням розсіяної органічної речовини, а більша поширеність таких вод пов'язана з меншим ущільненням девонських порід. Як видно, і тут води з високим коефіцієнтом Cl/Br (мас.) мають, як правило, дуже низьку концентрацію іонів J⁻.

Проте виявляється, що в деяких свердловинах (св. 27, окремі проби в св. 2 і 23) ЛГР води з високим значенням Cl/Br (мас.) мають невелику мінералізацію та явні ознаки поверхнево-

го походження (rNa/rCl > 1; тип HCO₃—SO₄). Не виключено, що в цих випадках відбувалось бактеріальне поглинання іонів Br⁻ з прямим синтезом БОС. Існування процесів такого роду відомо давно (в морських і озерних водах), але механізми їх досі залишаються невідомими [17].

Висновки. Аналіз показав, що існують три основні шляхи хімічного зв'язування брому із природних вод з утворенням броморганічних сполук:

1. Реакції обміну молекулярного HBr з насыченими спиртами і амінами або більш вигідне приєднання до ненасичених сполук, що можливо лише в кислому середовищі і за достатньо високих значень температури (гідротерми).

2. Реакції окиснення іонів Br⁻ до елементарного брому з наступним бромуванням розсіяної органічної речовини. Природними окиснювачами можуть бути лише озон (O₃), гідроксилрадикали (OH[·]) та пероксид водню (H₂O₂), які мають фото- або радіохімічне походження. Реакції з O₃ і OH[·] можливі за будь-яких умов, а з H₂O₂ — лише в нейтральних і кислих розчинах

за достатньо високої температури або наявності кatalізатора.

3. Біохімічне окиснення іонів Br^- з прямим утворенням броморганічних сполук за участі фототрофних бактерій і водоростей. Відіграють основну роль у природних процесах, механізми яких досі залишаються невідомими. Одним із варіантів може бути окиснення пероксидом водню в присутності бромпероксидази за участю фототрофних ціанових бактерій *Microcystis aeruginosa*.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. — К. : Либідь, 1993. — 544 с.
2. Вижва С., Онищук Д., Онищук І. Радіоактивність порід-колекторів нафтогазоперспективних площ Волино-Поділля // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка. — 2012. — № 59. — С. 7–11.
3. Гарасимчук В.Ю., Колодій В.В., Кулинич О.В. Генеза висококонцентрованих солянок піднасувних відкладів південно-східної частини зовнішньої зони Передкарпатського прогину // Геологія і геохімія горючих копалин. — 2004. — № 4. — С. 105–118.
4. Добош Д. Электрохимические константы: Справ. для электрохимиков. — М. : Мир, 1980. — 365 с.
5. Краткая химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4. Пирометаллургия-С / Гл. ред. И.Л. Кнунианц и др. — М. : Сов. энцикл., 1965. — 1182 с.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Под ред. А.И. Тугаринова. — М. : Атомиздат, 1971. — 240 с.
7. Радиационная химия / Под ред. Г. Моглера. — М. : Госатомиздат, 1963. — 294 с.
8. Реми Г. Курс неорганической химии / Под ред. А.В. Новоселовой. — М. : Изд-во иностр. лит., 1963. — Т. 1. — 920 с.
9. Різун Б., Павлюк М., Медведєв А., Кінах М. Силурійські поховані рифи Волино-Поділля в контексті перспектив нафтогазоносності // Геологія і геохімія горючих копалин. — 2007. — № 4. — С. 5–24.
10. Сонненфельд П. Рассолы и эвапориты. — М. : Мир, 1988. — 480 с.
11. Справочник химика : В 3 т. Т. 1. Общие сведения строения важнейших веществ. Лабораторная техника / Гл. ред. Б.П. Никольский. — М.-Л. : Госхимиздат, 1962. — 1071 с.
12. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений / Под ред. Я.И. Герасимова. — М. : Мир, 1971. — 944 с.
13. Шлонф Т. Палеоокеанология. — М. : Мир, 1982. — 311 с.
14. Alcala F.J., Custodio E. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal // J. Hydrol. — 2008. — 359. — P. 189–207.
15. Davis S.N., Fabryka-Martin J.T., Wolfsberg L.E. Variations of Bromide in Potable ground Water in the United States // Ground Water. — 2004. — 42, No 6. — P. 902–909.
16. Davis S.N., Whittemore D.O., Fabryka-Martin J.T. Uses of Chloride/Bromide Ratios in Studies of Potable Water // Ground Water. — 1998. — 36, No 2. — P. 338–349.
17. Hütteroth A. Bildung organischer Bromverbindungen in Oberflächengewässern sowie Studien zum Verhalten während der Uferfiltration [Електронний ресурс]: dissertation Technische Universität Berlin. — Berlin, 2006. — 153 p. — Режим доступу: <http://opus4.kobv.de/opus4-tuberlin/frontdoor/index/docId/1407>. — Дата звернення 24.12.2013.
18. Hütteroth A., Putschew A., Jekel M. Natural Production of Organic Bromine Compounds in Berlin Lakes // Environ. Sci. Technol. — 2007. — 41. — P. 3607–3612.
19. Katz B.G., Ebets S.M., Kaufman L.J. Using Cl/Br ratios and other indicators to asses potential impacts on groundwater quality from septic systems: A review and examples from principal aquifers in the United States // J. Hydrol. — 2011. — 397. — P. 151–166.
20. McArthur J.M., Sikdar P.K., Hoque M.A., Chosal U. Waste-water impacts on groundwater: Cl/Br ratios and implications for arsenic pollution of groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin, Vietnam // Sci. Total Environ. — 2012. — 437. — P. 390–402.
21. Svensen H., Karlsen D.A., Sturz A., Backer-Owe K., Banks D.A., Planke S. Processes controlling water and hydrocarbon composition in seeps from the Salton Sea geothermal system, California, USA // Geology. — 2007. — 35, No 1. — P. 85–88.

Надійшла 02.04.2014

REFERENCES

1. Antropov, L.I. (1993), *Teoretycha elektrokhimiia*, Lybid, Kyiv.
2. Vyzhva, S., Onyshchuk, D. and Onyshchuk, I. (2012), *Vishyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu im. T.G. Shevchenka*, No 59, pp. 7-11.
3. Harasymchuk, V.Yu., Kolodii, V.V. and Kulynych, O.V. (2004), *Geologiya i geokhimiia goriuchykh kopalyn*, No 4, pp. 105-118.
4. Dobosh, D. (1980), *Elektrokhimicheskie konstanty, spravochnik dlya elektrokhimikov*, Mir, Moskva.
5. Knunyancz, I.L. (ed.) (1965), *Kratkaya ximicheskaya enciklopediya*, Vol. 4, *Pirometallurgiya-S*, Sov. Encikl., Moskva.
6. Naumov, G.B., Ry'zhenko, B.N. and Xodakovskij, I.L. (1971), in Tugarinov A.I. (ed.), *Spravochnik termodinamicheskix velichin (dlya geologov)*, Atomizdat, Moskva.
7. Mogler, G. (ed.) (1963), *Radiacionnaya ximiya*, Gosatomizdat, Moskva.
8. Remi, G. (1963), *Kurs neorganicheskoy ximii*, Vol. 1, in Novosyolova, A.V. (ed.), Izd-vo inostr. lit-ry, Moskva.
9. Rizun, B., Psavliak, M., Medvedev, A. and Kinakh, M. (2007), *Geologiya i geokhimiia goriuchykh kopalyn*, No 4, pp. 5-24.
10. Sonnenfeld, P. (1988), *Rassoly i evapority*, Mir, Moskva.
11. Nikol'skij, B.P. (ed.) (1962), *Spravochnik ximika*, Vol. 1, *Obshchie svedeniya stroeniya vazhejshix veshhestv. Laboratornaya texnika*, Gosximizdat, Moskva-Leningrad.
12. Stall, D., Vestram, E. and Zinke, G. (1971), *Ximicheskaya termodinamika organicheskix soedinenij*, in Gerasimov, Ya.I. (ed.), Mir, Moskva.

13. Shopf, T. (1982), *Paleoceanologia*, Mir, Moskva.
14. Alcala, F.J. and Custodio, E. (2008), *J. Hydrol.*, Vol. 359, pp. 189-207.
15. Davis, S.N., Fabryka-Martin, J.T. and Wolfsberg, L.E. (2004), *Ground Water*, Vol. 42 No 6, pp. 902-909.
16. Davis, S.N., Whittemore, D.O. and Fabryka-Martin, J.T. (1988), *Ground Water*, Vol. 36 No 2, pp. 338-349.
17. Hütteroth, A. (2006), *Bildung organischer Bromverbindungen in Oberflächengewässern sowie Studien zum Verhalten während der Uferfiltration*: dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, pp. 1-153, available at: <http://opus4.kobv.de/opus4-tuberlin/frontdoor/index/index/docId/1407> (accessed 24.12.2013).
18. Hütteroth, A., Putschew, A. and Jekel, M. (2007), *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp. 3607-3612.
19. Katz, B.G., Eberts, S.M. and Kaufman, L.J. (2011), *J. Hydrol.*, Vol. 397, pp. 151-166.
20. McArthur, J.M., Sikdar, P.K., Hoque, M.A. and Chosal, U. (2012), *Sci. Total Environ.*, Vol. 437, pp. 390-402.
21. Svensen, H., Karlsen, D.A., Sturz, A., Backer-Owe, K., Banks, D.A. and Planke, S. (2007), *Geology*, Vol. 35 No 1, pp. 85-88.

Received 02.04.2014

C.B. Кушнір, М.В. Кость, Р.П. Паньків

Інститут геології і геохімії
горючих іскопаемих НАН України
79060, г. Львов, Україна, ул. Научная, 3-а
E-mail: M_Kost_2007@ukr.net

ХІМІЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ БРОМА ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

Показано, что существует три основных пути химического связывания брома из природных вод с образованием броморганических соединений. 1. Реакции обмена молекулярного HBr с насыщенными спиртами и аминами или еще более выгодные реакции присоединения к ненасыщенным соединениям. Возможны лишь в кислой среде при достаточно высоких значениях температуры (гидротермы). 2. Реакции окисления ионов Br⁻ до элементарного брома с последующим бромированием рассеянного органического вещества. Природными окислителями могут служить озон (O₃), гидроксилрадикалы (OH[.]) и пероксид водорода (H₂O₂), имеющие фото- или радиохимическое происхождение. Реакции с O₃ и OH[.] возможны при любых условиях, а с H₂O₂ — только в нейтральных и кислых растворах при достаточно высокой температуре

или наличии катализатора. 3. Биохимическое окисление ионов Br⁻ с образованием броморганических соединений при участии фототрофных бактерий или водорослей. Играет важнейшую роль в природных процессах, однако механизм процесса еще неизвестен. Одним из его вариантов можно считать окисление H₂O₂ в присутствии бромпероксидазы при участии фототрофных циановых бактерий *Microcystis aeruginosa*. Приведены примеры геологической реализации всех названных путей.

Ключевые слова: природные воды, хлор-бромный коэффициент, химические реакции, термодинамические расчеты, радиохимические процессы, броморганические соединения.

S.V. Kushnir, M.V. Kost', R.P. Pankiv

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of National Academy of Sciences of Ukraine
3-a, Naukova str., Lviv, Ukraine, 79060
E-mail: M_Kost_2007@ukr.net

CHEMICAL BINDING OF BROMINE WITH ORGANIC MATTERS FROM NATURAL WATERS (PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS)

Evidence is presented that there are three main ways of chemical binding of bromine from natural waters with the formation of organobromine compounds. 1. Exchange reactions between molecular HBr and saturated with alcohol and amines or more favourable reactions of addition to unsaturated compounds. They are possible only in acid medium at rather high temperatures (hydrotherms). 2. Oxidizing reactions of Br⁻-ions up to elementary bromine with further bromifications of dispersed organic matter. Ozone (O₃), hydroxylradicals (OH[.]) and hydrogen peroxide (H₂O₂), that are of photo- and radiochemical origin, may serve as natural oxidizers. Reactions with O₃ and OH[.] are possible under any conditions, and with H₂O₂; only in neutral and acid solutions at rather high temperatures and if a catalyst is available. 3. Biochemical oxidizing of Br⁻-ions with the formation of organobromine compounds with the participation of phototrophic bacteria and algae. It plays the important role in natural processes, but the mechanism of the process is still unknown. Oxidizing of H₂O₂ in the presence of bromoperoxidase with the participation of phototrophic cyanogens bacteria *Microcystis aeruginosa* may be considered as one of variants of the process. Examples of geological realization of all mentioned ways are given.

Keywords: natural waters, chloride/bromide coefficient, chemical reactions, thermodynamic calculations, radiochemical processes, organobromine compounds.

УДК 549.742 (477.87)

С.Я. Кріль

Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4
E-mail: solia_kr@ukr.net

ІЗОТОПНИЙ СКЛАД ВУГЛЕЦЮ ТА КИСНЮ ЖИЛЬНИХ КАРБОНАТІВ ЗОНИ РАХІВСЬКО-ТИСЕНСЬКОГО РОЗЛОМУ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

У роботі показано результати дослідження ізотопного складу вуглецю та кисню карбонатів із жильної мінералізації в зоні Рахівсько-Тисенського розлому переважно у флішових відкладах крейдового віку південно-східної частини Українських Карпат. Визначено $\delta^{13}\text{C}$ та $\delta^{18}\text{O}$ понад 50 проб карбонатів. Результати ізотопних досліджень кальциту, кальцитового оніксу та арагоніту дали змогу більш детально охарактеризувати особливості формування жильної мінералізації, джерело компонентів розчинів і генезис.

Ключові слова: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, жильна мінералізація, кальцит, кальцитовий онікс, арагоніт, Українські Карпати.

Вступ. Різновіковим стратиграфічним комплексам Українських Карпат властива жильна мінералізація переважно карбонатного мінерального складу, яка, на думку багатьох учених, приурочена до розломів загальнокарпатського та поперечного простягання [2, 3, 5, 7, 13, 14]. Відомо, що розривні порушення є своєрідними каналами, по яких мігрують різномікстичні флюїди, зокрема рудні, з глибинних горизонтів Землі у приповерхневі, де відбувається їх розвантаження [19]. Упродовж міграції флюїд активно взаємодіє із вмісними породами, внаслідок чого відбувається постійна зміна його термодинамічних параметрів і компонентного складу, вагомий вплив має також змішування із водами водоносних горизонтів [15, 23]. Одним із найважливіших компонентів у складі флюїду зазвичай є розчинений вуглекислий газ, що утворюється унаслідок процесів глибинної дегазації магми, метаморфізму або катагенетичних змін осадових порід [23, 25]. Збагачений розчиненим CO_2 флюїд взаємодіє з вмісними породами, що призводить до збільшення концентрації гідрокарбонат- та карбонат-іонів.

Подібні процеси характерні і для розривних порушень в Українських Карпатах. Так, у зоні Рахівсько-Тисенського розлому Українських Карпат у різновікових флішових відкладах поширені переважно карбонатні жили і прожилки, численні сучасні травертинові утворення на поверхні, джерела вуглекислих гідрокарбонатно-хлоридно-натрієвих мінеральних вод та дифундування еманацій "сухих" газів (ймовірно CO_2) уздовж долини р. Чорна Тиса. Зона Рахівсько-Тисенського розлому (Тисенська зона розломів, за А.К. Бойком [1], Я.В. Федориним [12]), що має субмеридіональне простягання уздовж верхів'я р. Тиса та долини р. Чорна Тиса, згідно з працею Ю.З. Крупського та О.Ю. Крупської [6], є фрагментом Солотвинсько-Надвірнянсько-Дубненської зони поперечних розломів. Виявлені прояви жильної карбонатної мінералізації різного мінерального складу і, ймовірно, генезису, зосереджені в зоні перетину цього розлому та насуву Мармароського кристалічного масиву на Рахівський покрив, Поркулецького (Буркутського) покриву на Чорногірський та Дуклянський покриви (рис. 1).

Єдиної думки про походження флюїдів, генезис та вік жильної карбонатної мінераліза-

ції в межах Українських Карпат немає [2–5, 13, 14].

Метою дослідження є встановлення особливостей генезису різної за мінеральним складом карбонатної мінералізації у зоні Рахівсько-Тисенського розлому за результатами ізотопних досліджень карбонатів.

Геологічна будова. Рахівсько-Тисенський розлом знаходиться в південно-східній частині Українських Карпат і перетинає з півдня на північ загальнокарпатські тектонічні структури: Мармароський кристалічний масив, Кам'янопотіцький покрив та філішові (Рахівський, Поркулецький, Дуклянський і Чорногірський) покриви Зовнішніх Карпат (рис. 1). Рахівський, Поркулецький та Дуклянський покриви в досліджуваному районі складені філішовими відкладами крейдового віку. Рахівська світа, що утворює одноіменний покрив, складена чорним та темно-сірим, переважно тонкоритмічним філішом ранньокрейдового віку із прошарками вапняків та мергелів [8]. Крейдові відклади білотисенської та буркутської світ складають нижню частину розрізу Поркулецького покриву. Безпосередньо в зоні насуву Поркулецького на Дуклянський та Чорногірський покриви спостерігаються виходи порід тростянецького вулканічного комплексу юрського-нижньокрейдового віку [8]. Нижня частина розрізу Поркулецького покриву в межах досліджуваної території представлена сірими та вапністими аргілітами, тонко- та грубошаруватими пісковиками барем-альбського віку (білотисенська світа). Розріз нарощують товщі (до 1,5 м) масивних пісковиків буркутської світи (рис. 1) [8, 11].

Подібно до Чорногірського, найдавніші відклади ранньокрейдового віку в межах Дуклянського покриву представлені чорними сланцями, аргілітами, пісковиками з включеннями кременистих вапняків та сидеритів шипітської світи. Відклади верхньокрейдового віку складені темно-сірим, піщано-глинистим тонкоритмічним філішом яловичорської світи з прошарками пісковиків, вапняків, мергелів (рис. 1).

Методи і методологія досліджень. Для досліджень обрано карбонатні мінерали (мономінеральні фракції арагоніту, кальциту, Fe-Mn карбонатів, давсоніту) із жил та прожилків в осадових породах.

Дослідження ізотопного складу вуглецю та кисню карбонатних мінералів здійснено в лабораторії Інституту наук про Землю Грацького

університету ім. Карла і Франца м. Грац, Австрія (Institute of Earth Sciences, Karl-Franz University of Graz).

Із мономінеральних фракцій виготовлено порошкові препарати, що за температури 70 °C реагували з 100%-ю фосфатною кислотою до розчинення карбонатів і виділення чистого CO₂ [22]. Вимірювання параметрів підготовлених проб виконано за допомогою мас-спектрометра *Thermo-Finnigan Delta Plus isotope-ratio mass spectrometer*. Для отримання достовірних результатів вимірювання кожного зразка виконували тричі. Стандартне відхилення вимірювання відносно NBS-19 і внутрішнього стан-

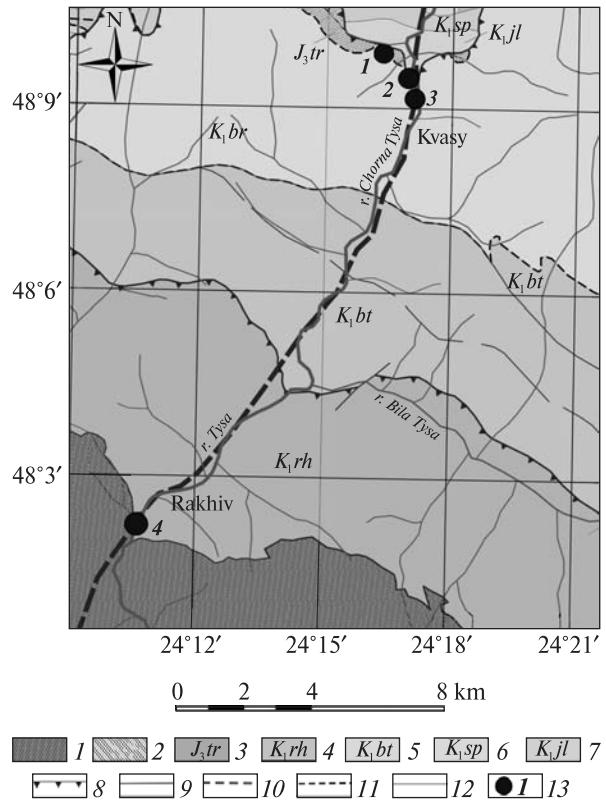


Рис. 1. Геологічна карта району досліджень (за матеріалами Б. Мацьківа та ін., 2005 [8] та Я. Федоріна, 1981 [12]): 1 — Мармароський кристалічний масив, 2 — тростянецька товща, 3 — рахівська світа, 4 — білотисенська світа, 5 — буркутська світа, 6 — шипітська світа, 7 — яловичорська світа, 8 — насуви, 9 — розломи, 10 — Рахівсько-Тисенський розлом, 11 — геологічні граници, 12 — річки, 13 — точки опробування в проявах жильної мінералізації

Fig. 1. Geological map of the studied area (after Matskiv et al., 2005 [8] and Ya. Fedorin, 1981 [12]): 1 — Marmarosh massif, 2 — Trostianets formation, 3 — Rakhiv formation, 4 — Bila Tysa formation, 5 — Burkut formation, 6 — Shypit formation, 7 — Yalovychor formation, 8 — thrusts, 9 — faults, 10 — Rakhiv-Tysa fault, 11 — geological boundaries, 12 — rivers, 13 — veins mineralization points

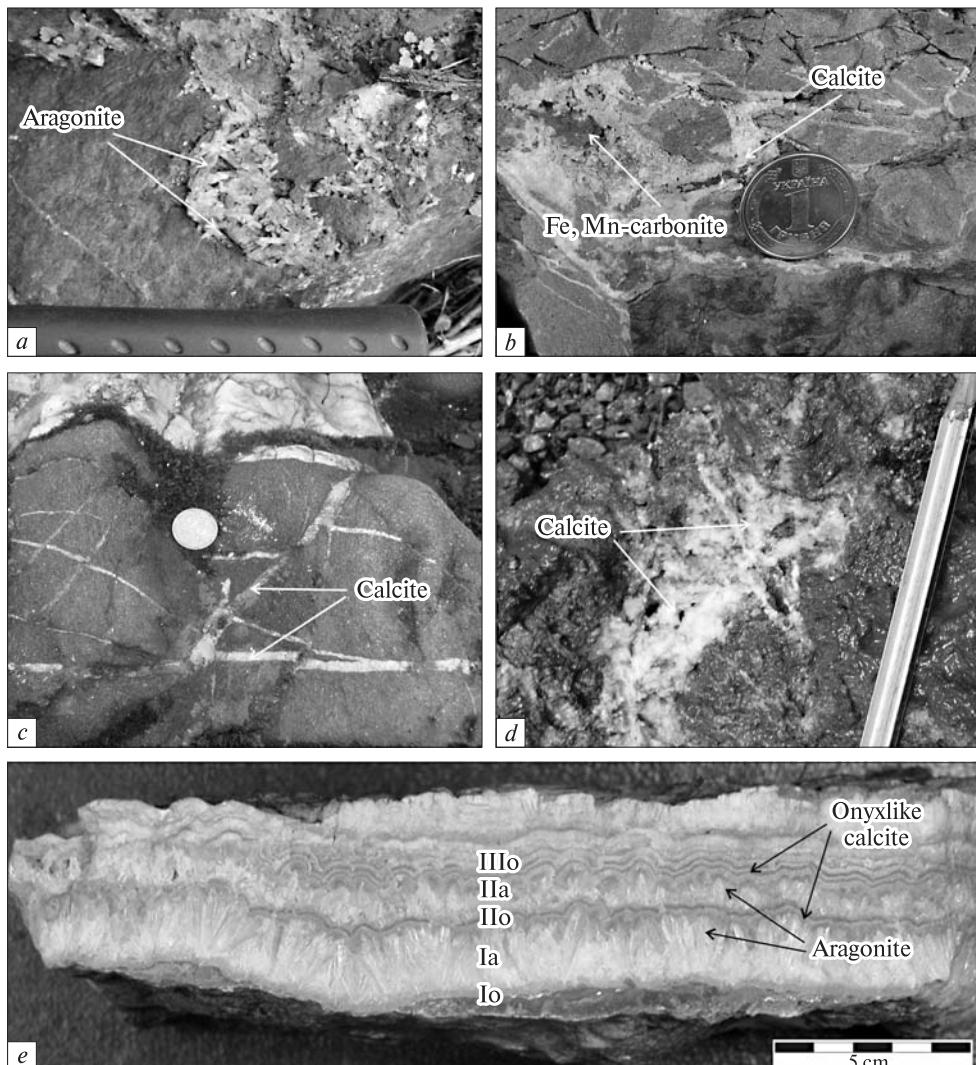


Рис. 2. Прожилки, виповнені арагонітом (а), кальцитом та Fe-Mn карбонатами (б, с), кальцитом (зона карбонатизації порід) (д), кальцитовим оніксом і арагонітом (е)

Fig. 2. Veins filled with aragonite (a), calcite and Fe-Mn carbonate (b, c), calcite (intensive carbonatization zone) (d), calcite onyx with aragonite (e)

дарту лабораторії становить 0,1 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ і $\delta^{13}\text{C}$. Результати представлені у проміле (‰), стандарт *V-PDB*.

Стандарт *V-PDB* зазвичай використовують для визначення $\delta^{13}\text{C}$ та $\delta^{18}\text{O}$ у карбонатах. Значення $\delta^{18}\text{O}$ були приведені до стандарту *V-SMOW*. Для перетворення значень $\delta^{18}\text{O}$ із *V-PDB* до *V-SMOW* використано класичне співвідношення [20]:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03086 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,86.$$

Результати досліджень. Загалом відібрано для визначення $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ та $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ 52 проби арагоніту, кальциту, Fe-Mn карбонатів (сидериту, анкериту) (рис. 2) із чотирьох проявів жильної мінералізації (точок опробування) у

відкладах яловичорської, поркулецької, рахівської світ (табл. 1).

Кальцитові жили. Нами опробувано кальцит із кількох точок у межах Поркулецького покриву. Так, у с. Кваси у лівому борті р. Тиса (точка опробування (ТО) № 2) у корінному виході порід буркутської світи розміром 4 × 15 м у зоні розривного порушення в ядрі антиклінальної складки, утвореної масивними пісковиками, виявлено численні карбонатні жили і прожилки, виповнені кальцитом, давсонітом, зализистими карбонатами, кварцом (мармароськими діамантами (рис. 2, б)).

Кальцит характеризується різними значеннями $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$. За вмістом важкого ізотопу карбону можна виділити два типи кальциту:

1) із середніми значеннями $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} -0,5 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} -11 \dots -9 \text{ ‰}$; 2) збагачений важким ізотопом ^{13}C (середнє значення $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} +7,2 \text{ ‰}$) та значеннями $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ близько -4 ‰ . Залізисті карбонати мають додатні значення $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ та $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$, що змінюються в широкому діапазоні (табл. 1; рис. 3, b).

У правому борті р. Тиса (с. Кваси) в пісковиках буркутської світи (ТО № 3) кальцит характеризується $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$, близьким до 0 ‰ (від $+0,0$ до $+0,4 \text{ ‰}$), і збагачений легким ізотопом кисню ^{16}O ($\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ від $-10,8$ до $-11,8 \text{ ‰}$).

У зоні насуву Мармароського кристалічного масиву на Рахівський покрив у правому борті

р. Тиса (150 м над рівнем русла) на південній околиці м. Рахів (ТО № 4) розвиваються активні сучасні процеси карбонатизації у вмісних породах, що проявлена у заміщенні порід пелітоморфним кальцитом із подальшим утворенням прожилків (рис. 2, d). Такі складені переважно кальцитом карбонатні утворення характеризуються середніми значеннями $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} +1,4$, $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} +10,6 \text{ ‰}$.

Арагонітові жили. Рідкісний для Українських Карпат мінерал арагоніт виявлений у зоні перетину двох розривних порушень: насуву Поркулецького покриву на Дуклянський та поперечного розривного порушення (Рахівсь-

Таблиця 1. Ізотопний склад вуглецю та кисню карбонатів
Table 1. Carbon and oxygen isotopes composition of carbonates

Number	Information	Carbon and oxygen isotopic composition			Number	Information	Carbon and oxygen isotopic composition		
		$\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$			$\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$
<i>Точка опробування № 1</i>									
1	Арагоніт	7,8	8,8	39,9	27	Арагоніт	8,0	3,5	34,5
2	Те саме	7,7	8,7	39,8	28	Те саме	7,1	1,9	32,9
3	"	7,8	9,1	40,3	29	Кальцит	0,1	-10,8	19,7
4	"	7,7	8,7	39,8	30	Те саме	0,1	-10,9	19,6
5	Арагоніт (білі зони кристалів)	8,1	9,2	40,3	31	Арагоніт (I генерація)	8,1	-2,7	28,1
6	Те саме	8,1	9,4	40,6	32	Те саме	8,1	-2,7	28,1
<i>Точка опробування № 2</i>									
7	Кальцит	7,4	-4,6	26,1	33	Кальцитовий онікс (II генерація)	7,7	-0,7	30,1
8	Те саме	7,0	-5,1	25,6	34	Те саме	7,8	-1,1	29,8
9	"	-0,6	-11,3	19,2	35	Арагоніт (II генерація)	8,5	-2,4	28,4
10	"	-0,4	-11,0	19,5	36	Те саме	—	—	30,9
11	Прожилок кальциту із бітумами	-0,5	-9,8	20,8	37	Кальцитовий онікс (III генерація)	7,6	-1,4	29,4
12	Те саме	-0,5	-9,9	20,7	38	Те саме	7,5	-1,7	29,1
13	Давсоніт	7,3	13,4	44,6	39	Кальцитовий онікс	8,0	3,6	34,5
14	Те саме	7,4	13,7	45,0	40	Те саме	8,0	3,6	34,6
15	Сидерит	6,7	1,3	32,2	41	Кальцит (тонкий прожилок)	0,4	-11,8	18,7
16	Те саме	6,3	1,3	32,2	42	Те саме	0,3	-11,8	18,7
17	"	4,0	9,1	40,3	43	Арагоніт (давніша генерація)	8,6	-5,9	24,8
18	"	3,9	—	—	44	Те саме	8,6	-6,0	24,7
<i>Точка опробування № 3</i>									
19	Радіально-променистий агрегат арагоніту	9,5	3,9	34,9	45	Арагоніт (молодша генерація)	9,1	-5,9	24,7
20	Те саме	9,2	3,0	34,0	46	Те саме	9,0	-5,9	24,7
21	"	8,9	-1,4	29,4	<i>Точка опробування № 4</i>				
22	"	9,0	-1,3	29,5	47	Кристалічний кальцит зі змінених вмісних порід (зона карбонатизації)	1,5	-10,3	20,3
23	Кальцит, масивний прожилок	0,0	-11,1	19,5	48	Те саме	1,5	-10,1	20,4
24	"	0,1	-11,0	19,5	49	"	1,4	-10,7	19,8
25	Арагоніт	8,8	-5,7	25,0	50	"	1,4	-10,8	19,7
26	Те саме	8,8	-5,9	24,8	51	"	1,2	-10,8	19,7
					52	"	1,4	-11,1	19,4

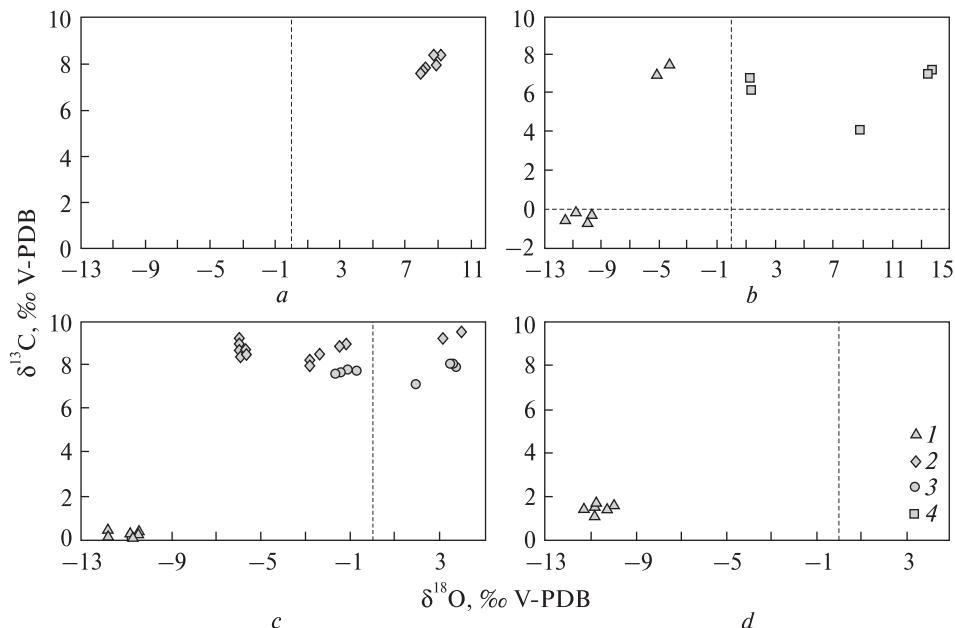


Рис. 3. Співвідношення $\delta^{13}\text{C}$ та $\delta^{18}\text{O}$ у карбонатах із жил в межах проявів жильної мінералізації у точках опробування № 1 (a), № 2 (b), № 3 (c), № 4 (d): 1 — кальцит, 2 — арагоніт, 3 — кальцитовий онікс, 4 — Fe-карбонат

Fig. 3. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in carbonates from mineralization points by observation point No 1 (a), No 2 (b), No 3 (c), No 4 (d): 1 — calcite, 2 — aragonite, 3 — calcite onyx, 4 — Fe-carbonate

ко-Тисенського розлому) в долині р. Тиса в межах с. Кваси (рис. 1). У долині потоку Тростянець у правому борти в 100 м від гирла локально відслонені філішові відклади яловичорської світи (ТО № 1) та магматичні породи тростянецького комплексу (рис. 1). Жильна мінералізація виповнює тріщини в пісковиках крейдового віку і представлена карбонатними мінералами (арagonітом та залізистими карбонатами). Арагоніт утворює окремі видовженопризматичні кристали розміром 0,5–3 см, а також друзи та щітки (рис. 2, a). Більшість кристалів арагоніту прозорі, хоча для деяких із них характерною є зональна будова, що зумовлено послідовною зміною забарвлення (пома-

ранчеві, білі та безбарвні зони). Середнє значення $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ арагоніту становить +7,9, а $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ — +9 ‰ (табл. 1; рис. 3).

Також арагоніт виявлений у крейдових пісковиках буркутської світи в урочищі Скали у с. Кваси, у правому борти і руслі р. Чорна Тиса (розмір 30×85 м). Мінералізація приурочена до зони лівостороннього зсуву у бортах та руслі річки. У межах прояву спостерігаємо зони дроблення, брекчіювання порід, дзеркала ковзання різного розміру.

Зони брекчіювання представлені слабоз cementованим аргілітом, брілами (розміром до 0,7—0,8 м) та уламками пісковиків буркутської світи. Тріщини у породах здебільшого виповнені карбонатними мінералами (кальцит, арагоніт, кальцитовий онікс, сидерит, давсоніт), що утворюють прожилки і жили потужністю від кількох міліметрів до 10—15 см, а також реальгаром та ярозитом (рис. 2, c, e) [10].

За результатами мінералого-генетичних та текстурно-структурних досліджень жил із різним мінеральним виповненням виявлено закономірну послідовність мінералоутворення. Так, жили, виповнені натічними, масивними агрегатами кальцитового оніксу та радіально-променистим крупнокристалічним арагонітом, перетинають та зміщують відносно давніші кальцитові жили [10].

Таблиця 2. Ізотопний склад вуглецю та кисню арагоніту і кальцитового оніксу

Table 2. Carbon and oxygen isotopes composition of aragonite and calcite onyx

Mineral	$\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$
	average value		
Арагоніт (Іа)	8,1	-2,7	28,1
Кальцитовий онікс (ІІо)	7,8	-0,9	30,0
Арагоніт (ІІа)	8,5	-2,4	29,7
Кальцитовий онікс (ІІІо)	7,6	-1,6	29,3

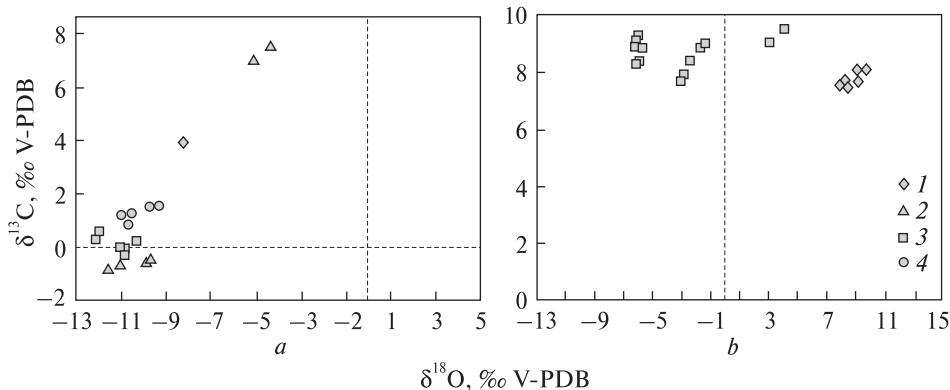


Рис. 4. Співвідношення $\delta^{13}\text{C}$ та $\delta^{18}\text{O}$ у кальциті (a) та арагоніті (b) із жил. Точки опробування: 1 — № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4

Fig. 4. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in calcite (a) and aragonite (b) from veins. Observation points: 1 — No 1, 2 — No 2, 3 — No 3, 4 — No 4

Кальцитовий онікс та радіально-променистий арагоніт збагачені важким ізотопом вуглецю $^{13}\text{C}_{V-PDB}$. Середнє значення $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ арагоніту $+8,8\text{ ‰}$, а в деяких пробах сягає $+9,5\text{ ‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ кальцитового онікса змінюється від $+7,0$ до $+8,0\text{ ‰}$ (рис. 3, c), $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$, як і $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$, змінюється в широкому діапазоні: $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ арагоніту — від -6 ‰ до $+3,9\text{ ‰}$, кальцитового онікса — від $-1,7\text{ ‰}$ до $+3,6\text{ ‰}$.

Кальцитовий онікс і арагоніт утворюють мінеральну асоціацію. Досить часто кальцитовий онікс і різні генерації арагоніту ритмічно чергуються, утворюючи своєрідну смугастість (рис. 2, e).

Проаналізовано ізотопний склад вуглецю та кисню із кількох генерацій арагоніту та кальцитового онікса (табл. 2). Зазначимо, що різновікові генерації арагоніту зазвичай на $0,4$ — $0,6\text{ ‰}$ збагачені важкими ізотопами ^{13}C та ^{18}O порівняно з кальцитовим оніксом.

Обговорення результатів. У працях М.Д. Братуся та С.Б. Ломова [2], О.І. Матковського та ін. [9] узагальнено дані щодо ізотопного складу кальциту жильних утворень із різновікових флішових відкладів Українських Карпат. Так, $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ жильного кальциту зазвичай змінюється від $-5,6$ до $+1,5\text{ ‰}$ і наближається до значення $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ вмісних порід. Наприклад, у межах Поркулецького та Рахівського покривів $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ жильного кальциту становить $-1,7 \dots +0,8$ та $-0,5 \dots +0,8\text{ ‰}$ [9], а значення $\delta^{18}\text{O}_{V-SMOW}$ кальцитів різновікових флішових комплексів Українських Карпат складає $+19,4 \dots +27,7\text{ ‰}$ ($\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} -11,12 \dots -3,06\text{ ‰}$, відповідно до формули).

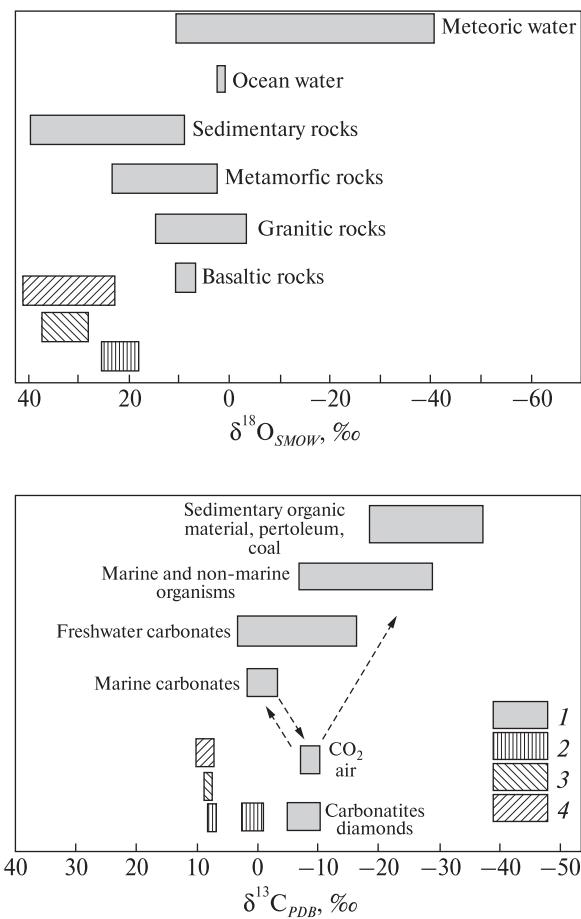


Рис. 5. $\delta^{13}\text{C}_{PDB}$ та $\delta^{18}\text{O}_{SMOW}$ основних природних резервуарів вуглецю і кисню (1) (за Дж. Гефсом, 2009 [21]) та досліджуваних карбонатів (2 — кальцит, 3 — кальцитовий онікс, 4 — арагоніт)

Fig. 5. $\delta^{13}\text{C}_{PDB}$ and $\delta^{18}\text{O}_{SMOW}$ values of the main nature carbon and oxygen reservoirs (1) (by Hoefs, 2009 [21]) and carbonates under study (2 — calcite, 3 — calcite onyx, 4 — aragonite)

Отримані нами результати дослідження кальцитових жил (табл. 1; рис. 4) узгоджуються з раніше опублікованими даними щодо Українських Карпат [2, 9].

Дослідження ізотопного складу арагоніту із жильних утворень у межах Українських Карпат проведено вперше. Арагоніти із жил у пісковиках яловичорської та буркутської світ мають подібні значення $\delta^{13}\text{C}$, але суттєво різняться за $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$. Наприклад, у межах прояву жильної мінералізації в масивних крейдових пісковиках буркутської світи середнє значення $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ становить +8,8, а в пісковиках яловичорської світи — $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ +7,9 %. Кристали арагоніту в обох проявах збагачені важким ізотопом ^{13}C порівняно із вмісними породами. Натомість, $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ має діапазон значень від -6,0 до +3,9 та +8,8 ... +9,2 % відповідно (рис. 4). Кальцитовий онікс, що асоціює з арагонітом, характеризується дещо нижчим значеннями $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$: від +7,0 до +8,0 %, $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ — +1,7 ... +3,6 %.

У природних карбонатах кальциту значення $\delta^{13}\text{C}$ та діапазон їх зміни залежить не тільки від значень $\delta^{13}\text{C}$ карбону $\text{CO}_{2(\text{газ})}$, CO_3^{2-} , HCO_3^- та інших аніонів у мінералоутворювальному розчині, але і від багатьох термодинамічних параметрів середовища, зокрема температури (наприклад, $\delta^{13}\text{C}$ карбонатів, що осаджуються з розчину, змінюється на 0,04 % внаслідок зростання температури розчину на 1 °C), які впливають на фракціонування ізотопів карбону між рідкою, твердою та газовою фазами в середовищі [22]. Окрім параметрів середовища на ізотопний склад вуглецю в кальциті та арагоніті впливають також відмінності в структурі мінералів. Так, експериментальними дослідженнями підтверджено, що в процесі кристалізації кальцит збагачується $^{13}\text{C}_{V-PDB}$ на 0,9, а арагоніт на 2,7 % відносно карбонат-іонів у розчині [21]. В умовах термодинамічної рівноваги за температуру 25 °C арагоніт також буде збагачений на $^{18}\text{O}_{V-PDB}$ відносно кальциту на 0,6 % [15]. Тому можна припустити, що відмінності у значеннях $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ та $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ арагоніту та кальцитового оніксу, які асоціюють в жилах, зумовлені особливостями входження $^{13}\text{C}_{V-PDB}$ у структуру мінералів і могли сформуватися з однотипних розчинів.

Таке значне збагачення важким ізотопом вуглецю ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ +7 ... +9 %) зазвичай нетипове для низькотемпературних карбонатів (рис. 5). Лише карбонатні мінерали пізніх па-

рагенетичних асоціаційrudних родовищ, часто збагачені ^{13}C порівняно з більш ранніми карбонатами, можуть характеризуватися високими позитивними значеннями $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ [20]. Ізотопний склад вуглецю таких гідротермальних карбонатів залежить не тільки від загального ізотопного складу вуглецюrudогенерувального флюїду, а також від фугітивності кисню ($f\text{O}_2$), pH, температури, іонної сили розчину і від загальної концентрації вуглецю. В гідротермальному флюїді основними вуглецевмісними сполуками є CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} і CH_4 . Вміст сполук вуглецю безпосередньо визначається активністю іонів водню, pH, частково — іонною силою і температурою флюїду. Значення $\delta^{13}\text{C}$ в системі $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3$ за даної $f\text{O}_2$ залежить від pH, оскільки зі змінами кислотності змінюється вміст HCO_3^- і CO_3^{2-} . Так, на основі експериментальних даних встановлено, що за $f\text{O}_2 = 10^{-39}$ атм, pH від 2 до 6, значення $\delta^{13}\text{C}$ в системі $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3$ може досягати +22 %, а зі збільшенням pH від 6 до 12 збільшується ще на +4 % [20]. Відповідно, значення $\delta^{13}\text{C}$ кальциту, який осаджується із гідротермального флюїду, залежить не лише від ^{13}C флюїду, а й від значень pH, $f\text{O}_2$.

Фракціонування ізотопів карбону між вуглекислим газом та гідрокарбонатами у розчині також могло спричинити надважкі значення $\delta^{13}\text{C}$ в арагоніті та кальцитовому оніксі. За умов активної дегазації $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ легкий ізотоп ^{12}C внаслідок фракціонування переходить у CO_2 , а тверді фази карбонатів, що осаджуються, збагачуються ^{13}C [16, 17, 24]. За даними польських дослідників М. Дулінські та ін. [18] в районі м. Криниця (Польські Карпати) виявлено, що із вуглекислими мінеральними водами пов'язано формування збагаченого ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} + 8,2 \pm 0,5 \%$) кальциту у вмісних породах.

Подібні процеси, ймовірно, діяли і діють у зоні Рахівсько-Тисенського розлуму вздовж долини р. Чорна Тиса, на що вказують формування сучасних travertinів, численні джерела вуглекислих мінеральних вод та активне повсюдне поширення мофет (дифундування газів, ймовірно CO_2).

Висновки. Результати ізотопних досліджень жильних карбонатів дали підстави зробити висновок, що утворення карбонатних прожилків у крейдових відкладах відбувалося за активної участі вуглекислоти глибинного походження, яка активно взаємодіяла з вмісними флішовими породами, а такожrudих розчинів.

Формування карбонатної мінералізації відбувалося із розчинів різного генезису. Жили, виповнені кальцитом, сформувалися із розчинів, що активно взаємодіяли із вмісними породами. Ізотопний склад вуглецю та кисню кальцитових жил із досліджених флішових товщ Українських Карпат вказує на просторово-генетичний зв'язок жильних мінералів і вмісних порід. Більш пізні жили, виповнені кальцитовим оніксом та арагонітом, збагачені важким ізотопом вуглецю ^{13}C порівняно із вмісними породами та кальцитовими жилами. Таке збагачення характерне для пізніх парагенетичних асоціацій у межах рудних родовищ [20], підтверджує зв'язок формування арагоніту в крейдових відкладах із рудною арсеновою мінералізацією. Сучасні прояви мінералізації пов'язані із процесами карбонатизації вмісних порід у зоні насуву Мармароського кристалічного масиву на Рахівський покрив. Зона карбонатизації просторово пов'язана із джерелами високомінералізованих вуглексілих мінеральних вод, які, ймовірно внаслідок взаємодії з вмісними породами збагатилися вуглецем. Ізотопний склад вуглецю та кисню кальциту із таких зон співпадає зі складом жильного кальциту в досліджуваних крейдових відкладах, що вказує на формування із подібних розчинів, які тісно взаємодіяли із вмісними породами.

Відмінності в мінеральному складі жил, геохімічних особливостях ізотопного складу вуглецю та кисню карбонатів і відповідні особливості генезису вказують на стадійність процесів мінералоутворення в регіоні, зокрема в зоні Рахівсько-Тисенського розлому. Кальцитові жили (інколи з мармароськими діамантами) сформувалися із переважно гідрокарбонатно-кальцієвих розчинів, що тісно взаємодіяли з вмісними породами. Очевидно, ці розчини утворились внаслідок процесів катагенезу у флішових осадових породах. А більш пізня арагонітова жильна мінералізація сформувалася внаслідок надходження низькотемпературних залишкових рудних розчинів, з якими також пов'язано формування реальгару та вуглексілих арсенових мінеральних вод. Сучасні процеси карбонатизації вмісних порід зумовлені циркуляцією вуглексілих мінеральних вод, які є сучасними флюїдами, та активною взаємодією із ними.

Наведені в статті дослідження виконано в рамках стипендії OeAD в Інституті наук про Землю Грацького університету імені Карла і Франца (м. Грац, Австрія).

Окрема подяка за слушні поради та зауваження науковому керівнику, доценту кафедри геології корисних копалин Львівського національного університету імені Івана Франка, канд. геол. наук С.І. Щіхоню.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бойко А.К. Доверхнепалеозойский комплекс северо-западного окончания Мармарошского массива (Восточные Карпаты). — Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1970. — 245 с.
2. Братусь М.Д., Ломов С.Б. Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів у жилах серед осадових порід Складчастих Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. — 1996. — № 1—2. — С. 94—95.
3. Возняк Д.К. Мікроключення та реконструкція умов ендогенного мінералоутворення. — К. : Наук. думка, 2007. — 277 с.
4. Головченко Д., Попівняк І. Особливості мінерально-го складу гідротермальних жил у пісковиках з око-лиць с. Кваси (Рахівський рудний район, Закарпаття) // Мінерал. зб. — 2009. — 59 (2). — С. 143—148.
5. Дудок І.В. Газовий склад включень у жильних міне-ралах з флішу Українських Карпат // Геологія і гео-хімія горючих копалин. — 1996. — № 3—4 (96—97). — С. 98—104.
6. Крупський Ю.З., Крупська О.Ю. Виділення пер-спективних територій для пошуку родовищ зі знач-ними запасами вуглеводнів у Західному нафтогазо-носному регіоні // Геологія і геохімія горючих ко-рисних копалин. — 2008. — № 1 (142). — С. 5—11.
7. Літогенез і гіпогенене рудоутворення в осадових товщах України / В.О. Шумлянський, К.І. Дерев-ська, Т.В. Дудар, О.М. Івантишина, А.Г. Субботін, М.В. Безугла, О.Л. Александров. — К. : Знання України, 2003. — 272 с.
8. Мацьків Б., Пукач Б., Пастуханова С., Воробка-нич В. Геологічна карта дочетвертинних утворень масштабу 1 : 200 000 аркушів М-35-XXXI (Надвір-на) та L-35-I (Вішев-де-Сус) / Держ. підприємство "Західукргеологія". — Львів, 2006.
9. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, орга-нічні мінерали і мінералоїди / О.І. Матковський, П.М. Білоніжка, Г.Ю. Бойко, Д.К. Возняк, Ю.А. Га-лабурда, С.П. Гринів, О.В. Діденко, І.В. Дудок, В.М. Ковалевич, Г.О. Кульчицька, Л.З. Скақун, Б.І. Сребродольський, В.О. Хмелівський, О.Й. Пе-триченко, А.В. Побережський, А.Ю. Сеньковсь-кий, Ю.Р. Данилович, Б.Г. Ремешило, С.Л. Балаба-єва, С.В. Бірук — Львів : Видав. центр ЛНУ ім. Іва-на Франка, 2003. — 344 с.
10. Попівняк І.В., Кріль С.Я., Щіхонь С.І. Мінерало-генетичні особливості формування травертинів у Рахівському рудному районі (Закарпаття) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. — 2007. — Вип. 21. — С. 83—101.
11. Стратотипы меловых и неогеновых отложений Українских Карпат / О.С. Вялов, С.П. Гавура, В.В. Да-ныш, О.Д. Лемишко, Р.И. Лещух, Л.Д. Пономаре-ва, А.М. Романив, С.Е. Смирнов, Н.И. Смолин-

- ская, П.Н. Царненко. — Київ : Наук. думка, 1988. — 204 с.
12. Федорин Я.В. Вулкано-тектонические структуры северо-западной части Мармарошского массива : Автотеф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Київ, 1981. — 27 с.
 13. Флюїдний режим мінералоутворення в літосфері (в зв'язку з прогнозуванням корисних копалин) / М.Д. Братусь, М.М. Давиденко, І.М. Зінчук., В.А. Калюжний, О.Д. Матвієнко, І.М. Наумко, Н.Е. Пірожик, Л.Р. Редько, Йо.М. Свorenь ; За ред. О.Й. Петриченко. — К. : Наук. думка, 1994. — 190 с.
 14. Флюїдний режим формування жильних утворень у різновікових відкладах української частини Складчастих Карпат / О. Матвієнко, І. Наумко, А. Бубняк, І. Бубняк, І. Попівняк, Б. Сахно, С. Ціхон // Вісн. Львів. ун.-ту. Сер. геол. — 2004. — Вип. 18. — С. 239—246.
 15. Boch R., Spötl Ch., Reitner J.M., Kramers J.A. Lateglacial travertine deposit in eastern Tyrol (Austria) // J. Earth Sci. — 2005. — **98**. — P. 78—91.
 16. Craig N. The geochemistry of the stable carbon isotopes // Geochim. et cosmochim. acta. — 1953. — **3**. — P. 53—92.
 17. Deines P., Lankmuir D., Haxmon R.S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters // Geochim. et cosmochim. acta. — 1974. — **38**. — P. 1147—1164.
 18. Duliński M., Grabczak J., Kostecka A., Wędawik S. Stable isotope composition of speleal calcites and gaseous CO₂ from Tylicz (Polish Carpathians) // Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.). — 1995. — **125**. — P. 271—280.
 19. Faulkner D.R., Jackson C.A.L., Lunn R.J., Schlische R.W., Shipton Z.K., Wibberley C.A.J., Withjack M.O. A review of recent developments concerning the structure, mechanics and fluid flow properties of fault zones // J. Struct. Geol. — 2010. — **32**. — P. 1557—1575.
 20. Faure G. Principles of isotope geology. — New York : John Wiley and Sons, Inc., 1986. — 589 p.
 21. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. — Verlag-Berlin-Heidelberg : Springer, 2009. — 285 p.
 22. Michener R., Lajtha K. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. — Blackwell Publ. Ltd., 2007. — 594 p.
 23. Minissale A. Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy // Earth-Sci. Rev. — 2004. — **66**. — P. 89—141.
 24. Ohmoto H. Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits // Econ. Geol. — 1972. — **67**. — P. 551—578.
 25. Pentecost A. Travertine. — London : Springer, 2005. — 445 p.

Надійшла 19.03.2014

REFERENCES

1. Boyko, A. (1970), *Pre-Upper Paleozoic complexes of the north-western part of the Maramorosh massif (Eastern Carpathians)*, Publ. Center of the Ivan Franko Nat. Univ. of Lviv, Lviv.
2. Bratus, M. and Lomov, S. (1996), *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, No 1-2, pp. 94-95.
3. Voznyak, D.K. (2007), *Microinclusion and reconstruction of the endogenous mineralization conditions*, Naukova dumka, Kyiv.
4. Holovchenko, D. and Popivnyak, I. (2009), *Mineralogical collection*, Vol. 59 (2), pp. 143-148.
5. Dudok, I.V. (1996), *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, Vol. 3-4 (96-97), pp. 98-104.
6. Krupskiy, Yu. and Krupska, O. (2008), *Geology & Geochemistry of Combustible Minerals*, Vol. 1 (142), pp. 5-11.
7. Shumlianskyi, V.O., Derevska, K.I., Dudar, T.V., Ivan-tyshyna, O.M., Subbotin, A.H., Bezuhla, M.V. and Aleksandrov, O.L. (2003), *Lithogenesis and hypogene mineralization in sedimentary strata of Ukraine*, Znannia Ukrayni, Kyiv.
8. Matskiv, B., Pukach, B., Pastukhanova, S. and Vorobkanych, V. (2006), *Heolohichna karta dochetvertynnykh utvoren' masshtabu 1 : 200 000 arkushiv M-35-XXXI (Nadvirna) ta L-35-I (Visheu-de-Sus)*, Derzh. pidpryyemstvo "Zakhidukrheolohiya", L'viv.
9. Matkovskiy, O.I., Bilonizhka, P.M., Boyko, H.Yu., Voznyak, D.K., Halaburda, Yu.A., Hryniw, S.P., Didenko, O.V., Dudok, I.V., Kovalevych, V.M., Kulchytska, H.O., Skakun, L.Z., Srebrodolskiy, B.I., Khmelivskiy, V.O., Petrychenko, O.Y., Poberezhskiy, A.V., Senkovskiy, A.Yu., Danylovych, Yu.R., Remeshylo, B.H., Balabayeva, S.L. and Biruk, S.V. (2003), *Minerals of the Ukrainian Carpathians. Borates, arsenates, phosphates, molybdates, sulfates, carbonates, organic minerals and mineraloids*, Publ., Center of the Ivan Franko Nat. Univ. of Lviv, Lviv.
10. Popivniak, I., Kril, S. and Tsikhon, S. (2007), *Proc. of the Lviv Univ. Geol. Ser.*, 21, pp. 83-101.
11. Vyalov, O.S., Havura, S.P., Danysh, V.V., Lemyshko, O.D., Leshchukh, R.Y., Ponomareva, L.D., Romanyv, A.M., Smyrnov, S.E., Smolynskaya, N.Y. and Tsarnenko, P.N. (1988), *Cretaceous and Paleogene deposits stratotypes of the Ukrainian Carpathians*, Naukova dumka, Kyiv.
12. Fedoryn, Ya.V. (1981), *Vulkano-tektonicheskie struktury severo-zapadnoy chasty Marmaroskoho massyva*, Avtoref. dys.kand. heol.-mineral. nauk, Kyiv.
13. Bratus, M.D., Davydenko, M.M., Zinchuk, I.M., Kaluyuzhnyy, V.A., Matviyenko, O.D., Naumko, I.M., Pirozhyk, N.E., Redko, L.R. and Svoren, Y.M. (1994), *Fluid regime of mineral formation in lithosphere (due to the prediction of mineral resources)*, Naukova dumka, Kyiv.
14. Matviyenko, O., Naumko, I., Bubniak, A., Bubniak, I., Popivniak, I., Sakhno, B. and Tsikhon, S. (2004), *Proc. of the Lviv Univ. Geol. Ser.*, Vol. 18, pp. 239-246.
15. Boch, R., Spötl, Ch., Reitner, J.M. and Kramers, J.A. (2005), *J. Earth Sci.*, Vol. 98, pp. 78-91.
16. Craig, N. (1953), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 3, pp. 53-92.
17. Deines, P., Lankmuir, D. and Haxmon, R.S. (1974), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 38, pp. 1147-1164.
18. Duliński, M., Grabczak, J., Kostecka, A. and Wędawik, S. (1995), *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.)*, Vol. 125, pp. 271-280.
19. Faulkner, D.R., Jackson, C.A.L., Lunn, R.J., Schlische, R.W., Shipton, Z.K., Wibberley, C.A.J. and Withjack, M.O. (2010), *J. Struct. Geol.*, Vol. 32, pp. 1557-1575.
20. Faure, G. (1986), *Principles of isotope geology*, John Wiley and Sons, Inc., New York.

21. Hoefs, J. (2009), *Stable Isotope Geochemistry*, Springer, Verlag-Berlin-Heidelberg.
22. Michener, R. and Lajtha, K. (2007), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Publ. Ltd.
23. Minissale, A. (2004), *Earth-Sci. Rev.*, Vol. 66, pp. 89-141.
24. Ohmoto, H. (1972), *Econ. Geol.*, Vol. 67, pp. 551-578.
25. Pentecost, A. (2005), *Travertine*, Springer, London.

Received 19.03.2014

C. Я. Криль

Львівський національний університет
імені Івана Франка
79005, г. Львов, Україна, ул. Грушевського, 4
E-mail: solia_kr@ukr.net

ІЗОТОПНИЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА ЖИЛЬНИХ КАРБОНАТОВ ЗОНЫ РАХІВСЬКО-ТИСЕНСЬКОГО РОЗЛОМУ (ЗАКАРПАТЬЕ)

В работе описаны результаты исследования изотопного состава углерода и кислорода из карбонатных жил во флишевых отложениях мелового возраста юго-восточной части Украинских Карпат в зоне Раховско-Тисовского разлома. Определены $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ более 50 проб карбонатов из жил и прожилков во флишевых отложениях. Результаты изотопных исследований кальцита, кальцитового онекса и арагонита позволили определить особенности формирования жильной минерализации, источник компонентов растворов и генезис.

Ключевые слова: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, жильная минерализация, кальцит, кальцитовый онекс, арагонит, Украинские Карпаты.

S. Ya. Kril

Ivan Franko National University of Lviv
4, Hryshhevsky str., 79005, Lviv, Ukraine
E-mail: solia_kr@ukr.net

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE CARBON AND OXYGEN OF THE CARBONATE VEINS IN THE RAKHIV-TYSA FAULT ZONE (TRANSCARPATHIANS)

Introduction. Carbonate veins mineralization is widespread in the different tectonic units of the Ukrainian Carpathians. This type of mineralization is mainly concentrated in the

thrusts and transcurrent fault zones. The purpose of the article is to determine main features of carbonate veins formation from the area of the Rakhiv-Tysa fault zone using isotope research. **Geological setting.** The Rakhiv-Tysa fault is located in the south-eastern part of the Ukrainian Carpathians and crosses Marmarosh Massif and flysch deposits of Rakhiv, Porculets, Chornohora and Dukla nappes. **Methods.** We selected carbonate monomineral fractions for isotopes research. Measuring was performed in the laboratory of the Institute of Earth Sciences of the University of Karl and Franz Graz (Austria) using a Thermo-Finnigan Delta Plus isotope-ratio mass spectrometer. **Results and Discussion.** More than 50 samples from four mineralization points (observation points) in Rakhiv, Burkut and Yalovychor formations outcrops were investigated. We measured calcite in few observation points in Porculets nappe. Different $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ values are characteristic of such calcite. It's possible to single out two types of the calcite: 1) with $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} -0.5 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} -11 \dots -9 \text{ ‰}$ values; 2) enriched in heavy ^{13}C isotope — $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} +7.2 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} -4 \text{ ‰}$. In Marmarosh Massif overthrust to Rakhiv nappe calcite from veins characterizes by $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB} +1.4 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} +10.6 \text{ ‰}$ values. Rare for the Ukrainian Carpathians vein mineral aragonite was found in the Yalovychor formation outcrop in Trostianets stream valley. Average value $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ is $+7.9 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} +9 \text{ ‰}$. Aragonite and aragonite-calcite onyx veins were found in Chorna Tysa river valley in Burkut formation outcrop. Average value $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ in aragonite is $+8.8 \text{ ‰}$, sometimes even $+9.5 \text{ ‰}$. $\delta^{13}\text{C}_{V-PDB}$ in calcite onyx change from $+7.0 \text{ ‰}$ up to $+8.0 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB} +9 \text{ ‰}$. $\delta^{18}\text{O}_{V-PDB}$ in aragonite changes from -6 ‰ up to $+3.9 \text{ ‰}$, calcite onyx from -1.7 ‰ to $+3.6 \text{ ‰}$. **Conclusions.** Carbonate mineralization was formed from different solutions. Veins filled by calcite formed from solutions that actively interact with the host rocks. Younger aragonite (rarely with realgar), aragonite and calcite onyx veins enriched with heavy carbon isotope ^{13}C compared to the enclosing rocks and calcite veins. Such enrichment is characteristic of the ore deposits late mineral associations, which confirms connection between aragonite and arsenic ore mineralization.

Keywords: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, veins mineralization, calcite, calcite onyx, aragonite, Ukrainian Carpathians.

УДК 550.93 (477) : 552.4 : 550.4

Г.В. Артеменко¹, Е.В. Бибикова², И.А. Самборская¹, М.Е. Стеценко¹

¹ 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

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
19991, г. Москва, Россия, ул. Косыгина, 19
E-mail: bibikova@geokhi.ru

ВОЗРАСТ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАБАЗИТОВ ЗАПАДНОГО ПРИАЗОВЬЯ

Определена верхняя возрастная граница образования амфиболитов Салтычанского антиклиниория — 2914 ± 5,2 млн лет. Эта датировка соответствует этапу метаморфизма протолита амфиболитов, вызванного внедрением плагиогранитоидов шевченковского комплекса (2,92–2,95 млрд лет). Амфиболиты антиклиниория формировались по вулканическим и интрузивным породам основного состава. По геохимическим характеристикам они аналогичны мезоархейским амфиболитам Берестовской и Сорокинской зеленокаменных структур и соответствуют архейским толеитовым базальтам зеленокаменных поясов ТН I. Согласно геохимическим данным, изученные базиты Салтычанского антиклиниория и Белоцерковской синклиналии выплавлялись из плюмового источника, близкого по составу к примитивной мантии. Основные кристаллосланцы Белоцерковской синклиналии отличаются от амфиболитов Салтычанской антиклиналии более высокой магнезиальностью и значительно большим содержанием Cr и Ni. По сравнению с архейскими толеитовыми базальтами ТН I, они обогащены легкими РЭЭ. Вероятно, это следствие метаморфизма их протолита в гранулитовой фации. Железистые кварциты, находящиеся среди основных кристаллосланцев Белоцерковской синклиналии, по геохимическим характеристикам наиболее сходны с железистыми кварцитами Новогоровской ЗС, которые находятся среди перidotитовых коматитов.

Ключевые слова: Западное Приазовье, метабазиты, Салтычанский антиклиниорий, U-Pb возраст, РЭЭ, Белоцерковская синклиналь, Берестовская ЗС, Сорокинская ЗС.

Введение. Вопросы хроностратиграфического расчленения толщ метабазитов, генезиса, геохимической специализации и этапов метаморфизма относятся к числу важных нерешенных проблем геологии Западного Приазовья. На Салтычанском антиклиниории, сложенном преимущественно гранитоидами шевченковского и обиточненского комплексов мезоархейского возраста (2,92–2,95 млрд лет) [2], достаточно часто встречаются останцы амфиболитов, метаультрабазитов, основных кристаллосланцев [13, 15]. Они приурочены, как правило, к ядерным участкам антиклинальных складок и отнесены к метабазитовой формации архейского

возраста как вулканогенные образования, которые формировались в геосинклинальных условиях [13, 15]. Согласно данным из указанных публикаций, метабазиты Западного Приазовья претерпели два этапа регионального метаморфизма — динамогеотермический, достигавший условий гранулитовой фации (архейский) и плутонический региональный метаморфизм амфиболитовой фации (конец архея и/или протерозой) [15]. Последний проявился в повсеместном диафторезе минеральных ассоциаций гранулитовой фации и широком развитии процессов мигматизации и гранитизации.

Постановка проблемы. О составе древнейшей коры Приазовского мегаблока ведется длительная дискуссия. Одни исследователи

считают наиболее древними породами в Западном Приазовье плагиогнейсы [7], а другие — метабазиты [13, 15]. Останцы метабазитов в Салтычанском антиклинарии были отнесены к палеоархею (верхнетокмакской толще западноприазовской серии) на основании геологических построений [13, 15]. В то же время Салтычанский антиклинальный гранитно-купольный комплекс мезоархейского возраста ($>3,16$ млрд лет) [3, 13] (рис. 1) и останцы метабазитов на его площади могут быть "отторженцами" этих ЗС. В Белоцерковской синклинали, расположенной между Салтычанской и Гуляйпольской гранитно-купольными структурами мезоархейского возраста, среди сильно дислоцированных плагиогранитоидов наблюдаются останцы метабазитов (основные кристаллосланцы), протолит которых метаморфизован в гранулитовой фации. Они отнесены к темрюкской свите центрально-приазовской серии [9]. Возрастные соотношения указанных метабазитов в Западном Приазовье остаются до настоящего времени неизученными. Важную роль в этих исследованиях могут играть геохимические исследования метабазитов, что позволит выполнить сопоставление по особенностям состава и реконструировать геодинамические условия их формирования.

Цель работы — определение возраста и геохимическое сопоставление метабазитов Западного Приазовья — Салтычанской антиклинальной структуры, Берестовской, Сорокинской ЗС и Белоцерковской синклинали.

Методы исследований. Содержание микроэлементов в породе определяли с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (*ICP-MS*). Использован физический метод измерения отношения массы заряженных частиц вещества (ионов) к их заряду с предварительной ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Метод *ICP-MS* позволяет выполнять анализ объектов в диапазоне элементов от Li до U, включая элементы с высокими потенциалами ионизации — РЭЭ, Zr, Nb, W и др. Пределы обнаружения элементов: 10^{-9} — 10^{-12} г/мл. Техническое обеспечение метода *ISP-MS* в ЦЛ ВСЕГЕИ (Россия): масс-спектрометр с индуктивно связанный плазмой серии *ELAN-DRC-6100*, микроволновая система *Milestone Ethos TS* и автоклавный комплекс для химического разложения проб. Используются утвержденные методики и государствен-

ные стандартные образцы для анализа разнобразных объектов. Истертыми до состояния пудры образцы породы растворяют с применением кислот и затем анализируют. В общем случае исследуемый раствор с помощью перистальтического насоса подается в распылитель, в котором потоком аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму, где под воздействием высокой температуры (7000—8000 К) вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы, которые затем ионизируются. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики в анализатор, где происходит фильтрация ионов по массе и детектирование интенсивности ионного потока. Полученный сигнал

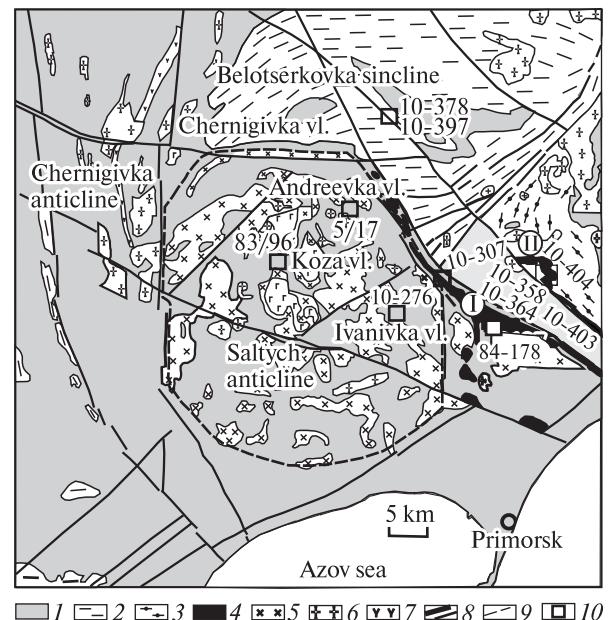


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Западного Приазовья (Бородыня и др., 2004, с изменениями): 1 — западноприазовская серия, 2 — драгунская толща, 3 — центрально-приазовская серия, 4 — зеленокаменные породы Сорокинской (I) и Берестовской (II) ЗС, 5 — габбро и гранитоиды обиточненского комплекса. Протерозойские интрузии: 6 — гранитоиды, 7 — карбонатиты; 8 — разломы; 9 — предполагаемый контур Салтычанской антиклинали; 10 — точки отбора и номера проб

Fig. 1. Schematic geological map of West Azov (Borodyna et al., 2004, with changes): 1 — West Azov series, 2 — Dragun thickness, 3 — Central Azov series, 4 — greenstone Soroki (I) and Berestove (II) GS, 5 — gabbro and granitoids of Obitochne complex. Proterozoic intrusions: 6 — granitoids, 7 — carbonatites; 8 — faults; 9 — probable circuit of Saltychiya anticline; 10 — sampling points and sample numbers

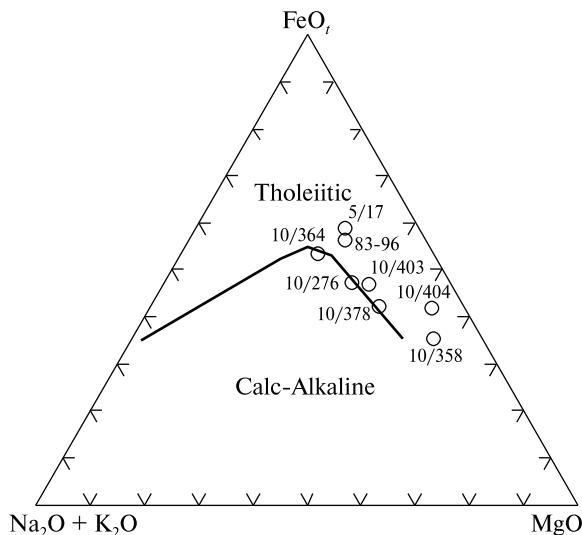


Рис. 2. Диаграмма AFM для метабазитов и пироксенитов Салтычанского антиклинория, Белоцерковской синклинали, Берестовской и Сорокинской ЗС

Fig. 2. AFM diagram for metabasites and pyroxenites of Saltychiya anticline, Belotserkivka syncline, Berestove and Soroki GS

трансформируется в зависимость интенсивности от величины m/z .

U-Pb датирование циркона из амфиболитов выполнено ион-ионным методом на масс-спектрометре CAMECA 1270 NORDSIM в Шведском музее естественной истории. Методика изотопных аналитических исследований изложена в публикациях Witehouse et al. [18, 19]. Точность измерения изотопного состава свинца составляла 0,1–0,3, U/Pb отношения — 1–3 %.

Результаты исследований. Салтычанский антиклинорий. Участок хут. Коза. Изучен круп-

ный полосовидный останец амфиболитов среди плагиогранитоидов шевченковского комплекса мощностью до 400 м, вскрытый в обнажении в крутой излучине р. Обиточная в 400 м ниже устья р. Сосикулак возле северной окраины хут. Коза ($N47^{\circ}01,095'$; $E36^{\circ}29,515'$). Азимут падения сланцеватости амфиболитов ЮЗ 250° , угол падения 70° .

Амфиболиты (обр. 83-96) крупнозернистые. Структура их гранобластовая, а местами пойкилобластовая и ситовидная. Состав из, %: зеленой роговой обманки (40), плагиоклаза (38), амфиболизированного пироксена (до 20) и апатита (1–2). Плагиоклаз сдвойникованный и замещается серицитом. Некоторые зерна амфибала содержат много мелкого круглого кварца, который образует ситовидную структуру. Согласно петрографическим данным, амфиболиты могли образоваться в результате метаморфизма пород основного состава в условиях амфиболитовой фации. Прорываются они жилами плагиогранитов шевченковского комплекса.

По химическому составу это основная порода нормального петрохимического ряда, натриевой серии [10] (табл. 1). Коэффициент железистости (K_{ϕ}) 68,15 %. На диаграмме AFM фигуративная точка их состава находится в поле пород толеитовой серии (рис. 2). Низкая величина отношения $(Nb/La)_N = 0,58$ указывает на неизохимический метаморфизм и гранитизацию. На мультиэлементной диаграмме выделяются отрицательная аномалия Nb и положительные Ta, Sr и Ti (рис. 3). Суммарное

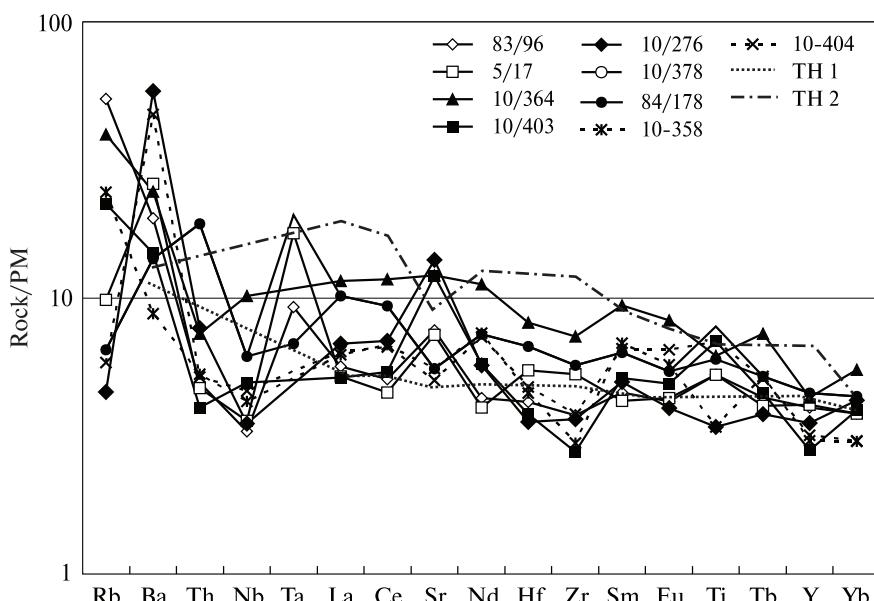


Рис. 3. Мультиэлементная диаграмма для амфиболитов и пироксенитов Салтычанского антиклинория, Белоцерковской синклинали, Берестовской и Сорокинской ЗС. TH I, TH II — архейские толеитовые базальты зеленокаменных поясов [8]. Нормирование на примитивнуюmantию [17]

Fig. 3. Multielement diagram for amphibolites and pyroxenites of Saltychiya anticline, Belotserkivka syncline, Berestove and Soroki GS. TH I, TH II — Archean tholeiitic basalts of greenstone belts [8]. Rationing on the primitive mantle [17]

содержание РЭЭ составляет 33,81 ppm. Распределение РЭЭ амфиболитов на графике слабо дифференцированное — $(\text{La/Yb})_N = 1,48$ при $\text{Yb}_N = 11,06$ (рис. 4; табл. 2). По геохимическим характеристикам они подобны архейским толеитовым базальтам ТН I [8]. Фигуративная точка состава амфиболитов (обр. 83-96) на диаграмме $\text{Zr/Y} - \text{Nb/Y}$ [16] легла выше линии ΔNb в поле базитов океанического плато, что

свидетельствует об образовании их протолита из мантийного магматического источника состава примитивной мантии (*PM*) с пломовыми характеристиками (рис. 5).

Из амфиболитов обр. 83-96 был выделен водяно-прозрачный циркон светло-розового цвета. Блеск стеклянный. Кристаллы округлой формы, прозрачные, похожие на драгоценный циркон. Минералогические характеристики

Таблица 1. Представительные химические анализы пород Западного Приазовья

Table 1. Representative chemical analyzes of the crystalline rocks of West Azov

Content, %	1/ 83-96	2/1 0/276	3/ 5/17	4/ 10/378	5/ 10/397	6/ 10/307	7/ 84/178	8/ 91/254	9/ 10/364	10/ 10/358	11/ 10/403	12/ 10/404
SiO_2	48,07	49,57	46,98	50,54	46,07	46,48	49,82	40,50	47,51	46,94	49,53	45,96
TiO_2	1,14	0,74	1,14	1,71	0,03	<0,01	1,30	0,08	1,34	0,74	1,51	1,51
Al_2O_3	14,48	14,08	16,10	10,05	0,61	0,46	13,44	0,48	13,84	8,91	14,15	9,75
Fe_2O_3	5,29	0,44	5,26	1,45	18,95	28,48	3,29	32,40	1,69	0,88	1,41	2,71
FeO	6,84	9,69	9,01	9,36	25,98	17,45	10,73	19,40	12,20	10,77	9,27	9,63
MnO	0,22	0,21	0,30	0,22	0,31	0,21	0,28	0,40	0,24	0,20	0,20	0,21
MgO	5,67	7,31	6,06	10,05	3,23	1,77	6,42	2,95	6,13	17,33	8,11	14,98
CaO	13,22	10,69	10,67	11,26	2,82	1,81	9,99	2,50	9,78	8,94	10,69	10,81
Na_2O	2,52	3,3	2,42	2,00	0,10	0,19	2,56	0,25	4,42	2,46	2,64	1,57
K_2O	0,40	0,50	0,54	1,70	0,05	0,10	0,31	0,16	0,78	0,30	0,60	0,20
$S_{\text{общ.}}$	Сл.	<0,02	Не опр.	0,03	<0,02	<0,01	0,03	Сл.	Не опр.	Не опр.	<0,02	<0,02
P_2O_5	0,09	0,08	0,24	0,12	0,64	0,19	0,17	0,14	0,15	0,11	0,10	0,10
CO_2	0,38	—	Не опр.	—	—	—	0,10	0,23	—	0,08	—	—
H_2O^-	0,08	0,26	0,07	0,26	0,11	0,27	0,03	Сл.	0,11	1,96	0,41	0,37
<i>LOI</i>	1,22	1,83	1,33	1,26	0,67	2,44	1,62	0,37	2,19	—	1,87	1,77
Total	99,62	98,72	100,12	100,01	99,51	99,85	100,09	99,86	100,38	99,62	100,49	99,57
$K_{\phi}, \%$	68,15	58,08	70,19	51,82	93,29	96,29	68,59	94,61	69,38	40,20	56,84	45,17

П р и м е ч а н и е. Салтычанский антиклиниорий: 1 — амфиболит, обн. на правом берегу р. Обиточная, в 400 м ниже устья р. Сосикулак возле северной окраины хут. Коза (обр. 83-96); 2 — амфиболит, обн. на правом берегу р. Кильтичия в с. Ивановка (обр. 10/276); 3 — амфиболит, обн. на правом берегу р. Кильтичия в центре с. Андреевка (обр. 5/17); **Белоцерковская синклинальная структура:** 4 — основный кристаллосланец, левый борт б. Очеретина, ниже плотины первого сверху озера (обр. 10/378); 5 — железистый кварцит, там же (обр. 10/397); **Сорокинская ЗС:** 6 — железистый кварцит, правый берег р. Буртичия, хут. Сороки (обр. 10/307); 7 — амфиболит, обн. в балке Собачья (обр. 84-178); **Новогоровская ЗС:** 8 — железистый кварцит, скв. 300 С, гл. 332,6 м (обр. 91/254); **Берестовская ЗС:** 9 — амфиболит, левый борт р. Берестовая в южной части с. Карла Маркса (обр. 10/364); 10 — пироксенит, там же (обр. 10/358); 11 — амфиболит, обнажение в б. Глубокая, севернее с. Николаевка (обр. 10/403); 12 — пироксенит, там же (обр. 10/404). Силикатные анализы выполнены в лаборатории ИГМР НАН Украины.

Note. Saltych anticline: 1 — amphibolite, outcrop on the right bank of Obytochna rv., 400 m below the mouth of the Sosikulak rv. near the northern margin Koza bowery (sample 83-96); 2 — amphibolite, outcrop on the right bank Kiltichiya rv. in Ivanivka vl. (sample 10/276); 3 — amphibolite outcrop on the right bank Kiltichiya rv. in the center Andreevka vl. (sample 5/17); **Belotserkovska syncline structure:** 4 — basic crystalline shists, left boord Ocheretina inflow, below the dam on top of the first lake (sample 10/378); 5 — ferruginous quartzite, ibid (sample 10/397); **Soroki GS:** 6 — ferruginous quartzite, right bank Burtichiya rv., Soroki margin (sample 10/307); 7 — amphibolite outcrop in Sobachy inflow (sample 84-178); **Novogorovka GS:** 8 — ferruginous quartzite, borehole 300 C, depth 332.6 m (sample 91/254); **Berestova GS:** 9 — amphibolite, left boord Berestova rv. in the southern part of Karl Marx vl. (sample 10/364); 10 — pyroxenite, ibid (sample 10/358); 11 — amphibolite, outcrop in Glubokaya inflow, the north Mykolaivka vl. (sample 10/403); 12 — pyroxenite, ibid (sample 10/404). Silicate analyzes were performed in the laboratory of IGMR NAS of Ukraine.

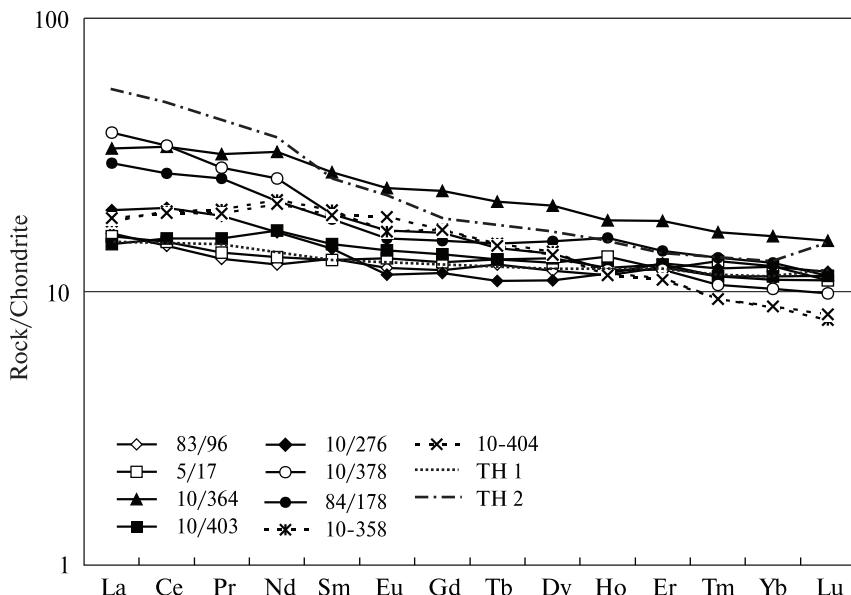


Рис. 4. Графики распределения РЗЭ для амфиболитов и пироксенитов Салтычанского антиклинария, Белоцерковской синклинали, Берестовской и Сорокинской ЗС. ТН I, ТН II — архейские толеитовые базальты зеленокаменных поясов [8]. Нормирование на хондрит C1 [17]

Fig. 4. REE distribution graphs for amphibolites and pyroxenites of Saltychiya anticline, Belotserkivka syncline, Berestove and Soroki SSC. TH I, TH II — Archean tholeiitic basalts of greenstone belts [8]. Rationing on the C1 chondrite [17]

Рис. 5. Диаграмма Zr/Y — Nb/Y [16] для метабазитов Салтычанского антиклинария, Белоцерковской синклинали и Берестовской ЗС

Fig. 5. Zr/Y — Nb/Y diagram [16] for metabasites of Saltychiya anticline, Belotserkivka syncline, and Berestove GS

указывают на его метаморфогенный генезис, внутреннее строение однородное.

Циркон из амфиболитов характеризуется низким содержанием урана и свинца ($U = 26-45$, $Pb = 19-34$ ppm). Величина Th/U отношения находится в пределах 0,30—0,55, что характерно для циркона гранитоидов (табл. 3). Возраст циркона из амфиболитов составляет $2914 \pm 5,2$ млн лет (рис. 6). Значения изотопного возраста по всем измеренным точкам близки к конкордантным. Полученная датировка соответствует времени метаморфизма и гранитизации протолита амфиболитов.

Участок с. Ивановка. Аналогичное геологическое положение занимают амфиболиты

в обнажении на правом берегу р. Кильтичия в с. Ивановка (азимут падения — СВ 30° , угол падения 80° , $N46^\circ59,892'$; $E36^\circ38,126'$), где они прослеживаются на протяжении около 500 м. Амфиболиты прорваны трондемитами шевченковского комплекса, что указывает на их архейский возраст.

Амфиболит (обр. 10/276) среднезернистый, структура гранобластовая. Минеральный состав, %: амфибол (70—80), плагиоклаз (10—15), кварц (5—10) и рудный минерал (ед. зерна). Амфибол представлен двумя разновидностями. Первая — буро-зеленого цвета, развитая по пироксену, вторая — удлиненные таблички светло-зеленого цвета. Плагиоклаз сдвойникован-

Таблица 2. Содержание элементов в породах, по данным ICP-MS, ppm

Table 2. The content of elements in rocks according ICP-MS, ppm

Component	1/ 83-96	2/ 10/276	3/ 5/17	4/ 10/378	5/ 10/397	6/ 10/307	7/ 84/178	8/ 91-254	9/ 10/364	10/ 10/358	11/ 10/403	12/ 10/404
Be	0,74	0,42	0,68	0,76	0,53	0,90	—	0,46	0,82	3,04	0,47	0,48
Rb	33,41	2,90	6,26	3,33	0,52	3,90	4,11	0,50	24,78	15,31	13,89	3,70
Sr	161,00	290,00	155,00	153,30	24,86	35,30	117,00	38,2	254,30	117,00	253,20	106,50
Ba	136,00	391,00	181,00	162,20	9,77	53,20	96,70	7,0	169,70	61,39	101,60	322,80
V	306,00	283,00	301,00	233,50	12,97	12,80	290,00	9,3	365,50	247,40	271,20	276,00
Cr	206,00	103,00	154,00	748,60	22,79	8,90	138,00	21,9	143,50	1393,00	341,00	1406,00
Co	53,90	49,10	55,20	56,61	3,32	2,80	48,60	2,5	50,26	69,86	43,19	68,07
Ni	93,00	138,00	91,90	239,20	13,86	14,60	68,30	27,2	86,12	608,70	103,10	527,80
Cu	59,40	47,00	79,70	29,82	6,95	23,20	—	15,6	70,56	134,40	80,14	105,20
Zn	88,50	117,00	98,10	107,20	17,54	56,50	—	20,4	138,20	97,64	91,31	125,70
Ga	15,60	16,70	15,70	16,75	1,91	1,20	—	0,92	22,35	14,42	16,54	20,30
Y	18,20	16,00	18,70	14,41	8,41	10,40	20,60	3,9	19,87	13,87	12,77	14,50
Nb	2,34	2,50	2,56	3,07	2,36	0,40	4,37	0,65	7,26	3,01	3,52	3,28
Ta	0,13	—	0,24	—	—	—	0,28	0,027	—	—	—	—
Zr	42,00	40,80	59,40	41,63	2,58	4,90	63,90	6,9	81,17	33,43	30,99	42,55
Hf	1,30	1,10	1,69	1,40	0,07	0,09	2,06	0,089	2,52	1,40	1,17	1,47
U	0,23	4,50	<1,00	0,11	0,18	1,30	0,87	0,10	0,26	0,17	0,18	0,39
Th	0,42	0,66	0,40	0,63	0,27	0,52	1,58	0,20	0,63	0,45	0,34	0,44
La	3,87	4,70	3,57	9,03	3,38	5,40	6,99	1,3	7,90	4,28	3,54	4,40
Ce	9,00	12,4	8,07	20,96	8,03	9,80	16,60	2,7	20,72	12,07	9,59	11,86
Pr	1,25	1,80	1,14	2,70	1,03	1,20	2,47	0,23	3,03	1,90	1,49	1,83
Nd	5,87	7,70	5,42	12,13	4,79	5,20	10,00	1,20	15,16	10,11	7,80	9,77
Sm	2,02	2,20	1,88	2,94	1,19	1,20	2,81	0,22	4,18	3,04	2,28	2,91
Eu	0,71	0,67	0,73	0,97	0,60	0,50	0,91	0,14	1,39	0,96	0,82	1,09
Gd	2,46	2,40	2,36	3,37	1,46	1,60	3,15	0,30	4,79	3,47	2,81	3,46
Tb	0,47	0,41	0,44	0,54	0,24	0,26	0,56	0,042	0,80	0,56	0,49	0,55
Dy	3,03	2,80	3,00	3,50	1,68	1,60	3,88	0,28	5,23	3,57	3,36	3,46
Ho	0,65	0,66	0,72	0,68	0,35	0,38	0,89	0,068	1,03	0,66	0,69	0,65
Er	2,03	2,10	2,10	1,99	1,10	1,20	2,33	0,24	3,00	1,86	2,08	1,83
Tm	0,29	0,31	0,29	0,27	0,16	0,17	0,34	0,034	0,42	0,24	0,29	0,24
Yb	1,88	2,10	1,88	1,74	1,07	1,20	2,17	0,22	2,71	1,49	1,93	1,50
Lu	0,28	0,30	0,29	0,25	0,16	0,17	0,29	0,038	0,39	0,20	0,29	0,21
Mo	1,33	0,31	1,02	0,49	1,26	1,10	—	1,30	0,41	0,31	0,43	0,48
Sn	1,15	0,83	0,80	0,87	2,12	1,10	—	—	1,21	8,66	0,45	0,56
Cs	0,51	0,11	0,23	0,01	—	0,87	—	1,30	1,53	1,13	0,39	0,67
W	0,67	0,48	0,48	0,07	0,27	0,79	—	—	0,42	0,99	0,30	0,55
Pb	4,26	5,70	3,08	2,89	0,63	3,30	—	0,12	1,65	1,72	0,84	0,84
Nb/Y	0,129	0,16	0,14	0,21	—	—	0,21	—	0,37	0,22	0,28	0,23
Zr/Y	2,31	2,55	3,18	2,89	—	—	3,10	—	4,09	2,41	2,43	2,93
(La/Yb) _N	1,48	1,61	1,36	3,72	—	—	2,31	—	2,09	2,06	1,32	2,10
(Nb/La) _N	0,58	0,51	0,69	0,33	—	—	0,60	—	0,89	0,68	0,96	0,72
ΔNb	0,16	0,15	-0,09	0,18	—	—	0,12	—	0,13	0,34	0,44	—

П р и м е ч а н и е. Привязки образцов даны в табл. 1. N — отношение, нормированное по хондриту C1 [17].

N o t e. References of samples are given in Table 1. N — ratio, normalized to chondrite C1 [17].

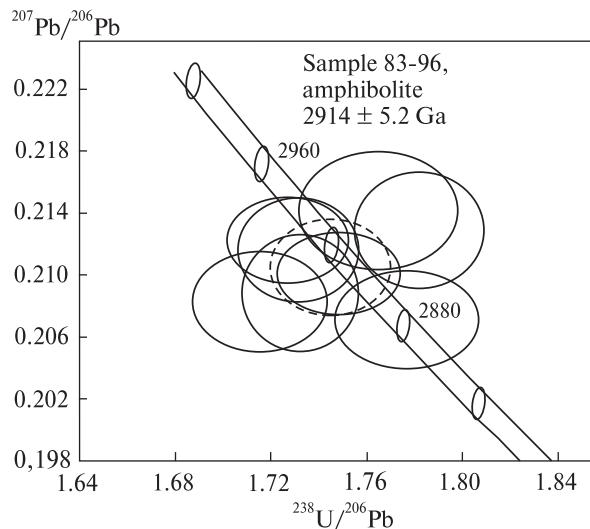


Рис. 6. Результаты U-Pb исследований циркона из амфиболитов (пр. 83-96)

Fig. 6. Results of U-Pb studies of zircon from amphibolite (sample 83-96)

ный. По химическому составу это основная порода нормального петрохимического ряда, натриевой серии [10] (табл. 1). $K_{\phi} = 58,08 \%$. На диаграмме *AFM* фигутивная точка их состава находится в поле пород толеитовой серии (рис. 2). Низкая величина отношения $(Nb/La)_N = 0,51$, наиболее вероятно, указывает на неизохимический характер их метаморфизма и гранитизацию. На мультиэлементной диаграмме выделяются отрицательные аномалии Nb, Ti и положительная Sr (рис. 3). Суммарное содержание РЗЭ составляет 40,55 ppm. Распределение РЗЭ амфиболитов на графике слабо дифференцированное — $(La/Yb)_N = 1,61$ при $Yb_N = 12,35$ (рис. 4; табл. 2). По геохимическим характеристикам они аналогичны ар-

хейским толеитовым базальтам ТН I [8]. По величине отношения высокозарядных элементов (*HFS*) на диаграмме (рис. 5) фигутивная точка состава амфиболитов легла выше линии ΔNb ($\Delta Nb > 0$), что свидетельствует об образовании их протолита базитового состава из плюмового источника состава *PM*.

Участок с. Андреевка. Большие по площади выходы амфиболитов и основных кристаллических сланцев среди плагиогнейсов находятся в северо-восточной части Салтычансской антиклинальной структуры в долинах рек Кильтичия и Буртичия [11]. Метабазиты этого участка в настоящее время относятся к верхнетокмакской толще западноприазовской серии [5]. Породы основного состава здесь встречаются в виде небольших линз и маломощных пачек среди плагиогранитоидов, которые часто характеризуются сланцеватостью, приобретенной в результате динамометаморфических преобразований.

Нами изучено полосовидное тело амфиболитов мощностью до 350 м в обнажении на правом берегу р. Кильтичия напротив центральной части с. Андреевка (азимут падения ЮЗ 220°, угол 70°, N47°04,488'; E36°35,950'). Вмещающими породами с южной стороны полосы амфиболитов служат биотит-амфиболовые плагиограниты с U-Pb возрастом 3120 млн лет [2].

Амфиболиты (обр. 5/17) крупнозернистые, имеют габбровую структуру. Минеральный состав, %: зеленая роговая обманка (70), плагиоклаз (30), реликты клинопироксена. Некоторые кристаллы плагиоклаза полисинтетически сдвойниковые. По химическому составу это основная порода нормального петрохимического ряда (табл. 1). На диаграмме *AFM* их

Таблица 3. Результаты U-Pb датирования циркона из амфиболитов (обр. 83/96)

ион-ионным методом на масс-спектрометре CAMECA 1270 NORDSIM, Швеция

Table 3. Results of U-Pb isotopic investigations of zircon from amphibolite (sample 83-96)
by ion-ion method by mass-spectrometer CAMECA 1270 NORDSIM, Sweden

Sample, poits	Content, ppm			Th/U	^{206}Pb common	Isotopic ratios		Age, Ma	Degree of disc., %
	U	Th	Pb			$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		
n2156-1	38	18	30	0,52	0,07	0,5720	16,566	2906 ± 14	0,44
n2160-7a	28	8	20	0,30	0,07	0,5667	16,731	2937 ± 19	1,8
n2160-8a	40	13	29	0,31	0,14	0,5629	16,072	2883 ± 16	0,19
n2160-9a	32	14	25	9,44	0	0,5829	16,740	2892 ± 17	2,95
n2160-10a	45	14	34	0,33	0,09	0,5790	16,943	2922 ± 14	0,94
n2160-10b	35	20	27	0,55	0,18	0,5776	16,851	2917 ± 17	0,91
n2160-1a	28	15	21	0,52	0,1	0,5612	16,469	2927 ± 19	2,35
n2160-12a	26	9	19	0,33	0,23	0,5773	16,620	2896 ± 19	1,7

фигуративная точка состава находится в поле пород толеитовой серии (рис. 2). Таким образом, протолитом для амфиболитов была основная плутоническая порода нормального ряда. По содержанию редких элементов они сходны с толеитовыми базальтами зеленокаменных поясов ТН I [8]. Распределение РЗЭ амфиболитов на графике слабо дифференцированное — $(\text{La/Yb})_N = 1,36$ при $\text{Yb}_N = 14,12$ (рис. 4; табл. 2). На мультиэлементной диаграмме выделяются отрицательная аномалия Nb и положительные Ta, Ti и Sr (рис. 3). Низкое значение отношения $(\text{Nb/La})_N = 0,64$ указывает, вероятно, на их неизохимический метаморфизм и гранитизацию. На диаграмме Zr/Y — Nb/Y [16] их фигуративная точка состава находится в поле базальтов плато (рис. 5).

Берестовская ЗС. Нами изучены амфиболиты и пироксениты Берестовской ЗС, которые обнажаются на левом и правом берегах р. Берестовая возле с. Карла Маркса и севернее с. Николаевка.

Участок с. Карла Маркса. Амфиболиты (обр. 10/364) обнажаются на левом берегу р. Берестовая в южной части с. Карла Маркса ($N47^{\circ}02,820'$; $E36^{\circ}53,038'$), азимут падения ЮЗ 247, угол 68°. Они среднезернистые, имеют сланцеватую текстуру и лепидогранобластовую, а местами порфировую структуру (наблюдаются порфировые вкрашенники кварца и пироксена). Последняя характерна для вулканических пород. Состав из, %: амфибала (90), реликтов основного плагиоклаза (5), кварца (1–2) и рудного минерала (ед. зерна). Порода подверглась окварцеванию, вероятно, по этой причине на диаграмме *AFM* фигуративные точки состава попадают в поле известково-щелочных пород (рис. 2).

По химическому составу это основная порода нормального петрохимического ряда, натриевой серии [10] (табл. 1). $K_{\phi} = 69,38\%$. Амфиболиты имеют высокую концентрацию V — 365,5 ppm (табл. 2). Суммарное содержание РЗЭ составляет 70,75 ppm. Высокая величина отношения $(\text{Nb/La})_N = 0,89$ указывает, что их первичный расплав не был контаминирован коровьим веществом. Протолитом для амфиболитов, возможно, была вулканическая основная порода нормального ряда.

На мультиэлементной диаграмме амфиболитов выделяются положительные аномалии Ba, Sr и отрицательные Zr, Ti и Y (рис. 3). Распределение их РЗЭ на графике слабо диффе-

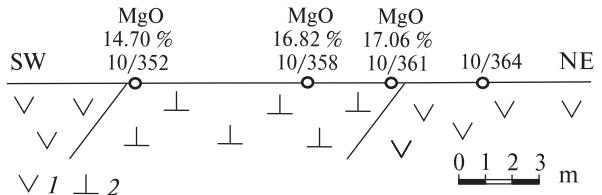


Рис. 7. Схематический разрез интрузии пироксенитов в обнажении на р. Берестовая возле с. Карла Маркса: 1 — амфиболит, 2 — пироксенит

Fig. 7. Schematic cross-section of pyroxenite intrusions in outcrop on the Berestove rv. near Karl Marx vl.: 1 — amphibolite, 2 — pyroxenite

ренцированное — $(\text{La/Yb})_N = 2,09$ при $\text{Yb}_N = 15,44$ (рис. 4). По сравнению с толеитовыми базальтами ТН I [8] они несколько обогащены легкими РЗЭ. На диаграмме Zr/Y — Nb/Y [16] фигуративная точка их состава легла выше линии ΔNb ($\Delta \text{Nb} > 0$), что свидетельствует об образовании их протолита из плюмового источника состава *PM* (рис. 5).

Среди исследуемых амфиболитов находится маломощная (до 10 м) дифференцированная интрузия пироксенитов (вебстеритов, $N47^{\circ}02, 820'$; $E36^{\circ}53,038'$) (рис. 7), азимут падения ЮЗ 247, угол 68°. Пироксениты слабо изменены вторичными процессами. Среднезернистые, структура их ксеноморфнозернистая. Состоят из, %: амфиболизированного моноклинного и ромбического пироксенов (90), рудного минерала (5–10) и оливина (?). Содержание MgO в породе закономерно возрастает по разрезу интрузии от 14,7 до 17 % (обр. 10/352–10/361) в направлении с ЮЗ на СВ. В этом же направлении увеличивается количество рудных минералов в породе. По этим данным можно сделать вывод, что низ интрузии расположен в СВ части этого тела. Содержание в обр. 10/358 хрома, кобальта и никеля ниже кларка (табл. 2).

На мультиэлементной диаграмме пироксенитов (обр. 10/358) выделяются отрицательные аномалии Nb, Zr, Sr, Ti и Y (рис. 2). Распределение РЗЭ пироксенитов на графике дифференцированное — $(\text{La/Yb})_N = 2,06$ при $\text{Yb}_N = 8,76$ (рис. 4; табл. 2).

Николаевский участок. Обнажение амфиболитов находится севернее с. Николаевка в балке, впадающей справа в р. Берестовая ($N47^{\circ}02,408'$; $E36^{\circ}52,930'$), азимут падения ЮЗ 230, угол 65°. Амфиболиты (обр. 10-403) характеризуются высоким содержанием CaO и незначительным — щелочей, $K_{\phi} = 56,84\%$ (табл. 1). Они обогащены ванадием и хромом,

а содержание в них кобальта, никеля, меди и цинка меньше кларка [4] (табл. 2).

Распределение РЗЭ амфиболитов на графике слабо дифференцированное — $(\text{La/Yb})_N = 1,32$ при $\text{Yb}_N = 11,35$ (рис. 4; табл. 2). На мультиэлементной диаграмме выделяются отрицательные аномалии Zr, Y и положительные Sr и Ti (рис. 3). По геохимическим характеристикам они подобны архейским толеитовым базальтам ТН I [8]. На диаграмме Zr/Y — Nb/Y [16] фигуративная точка состава амфиболитов легла выше линии ΔNb ($\Delta \text{Nb} > 0$), что свидетельствует об образовании их протолита из плумового источника состава *PM* (рис. 5).

Пироксениты (вебстериты, обр. 10-404, $N47^{\circ}02,408'$; $E36^{\circ}52,948'$) расположены среди амфиболитов, крупнозернистые, структура их ксеноморфнозернистая. Состоят из амфибилизированного пироксена (100—97 %) и рудного минерала (0—3 %). Их магнезиальность — 54,83 % (табл. 1). Обогащены ванадием, медью и цинком, а содержание в них хрома, кобальта и никеля меньше кларка [4] (табл. 2). Распределение РЗЭ пироксенитов на графике дифференцированное — $(\text{La/Yb})_N = 2,1$ при $\text{Yb}_N = 8,82$ (рис. 4; табл. 3). На мультиэлементной диаграмме наблюдаются положительные аномалии Ba и Ti и отрицательные Nb, Zr, Sr и Y (рис. 3).

Белоцерковская структура. Участок балка Очеретина. В обнажении в верховье балки Очеретина (правый приток р. Берда, $N47^{\circ}12,017'$; $E36^{\circ}38,070'$) установлено полосовидное тело основных кристаллосланцев мощностью до 50 м, содержащее маломощные пачки железистых кварцитов. Азимут падения — ЮЗ 230°, угол падения — 43°. Основные кристаллосланцы находятся среди дислоцированных плагиогранитоидов, претерпевших, по крайней мере, два этапа деформаций. С первым этапом связано внедрение залегающих согласно с ними синкинематических лейкократовых гранитов, а со вторым — жильные тела микроклиновых гранитов, которые прорывают их. В отличие от Салтычанской антиклинальной структуры, базиты Белоцерковской структуры метаморфизованы в гранулитовой фации [9].

Основные кристаллосланцы (обр. 10-378) крупнозернистые. Имеют гранобластовую структуру, местами пойкилогранобластовую. Состоят из, %: ортопироксена (60), плагиоклаза кислого состава (30), биотита (0—10), кварца (5), рудного минерала (1) и амфиболя, развиваю-

щегося по краям ортопироксена. Кристаллы ортопироксена содержат включения кварца и плагиоклаза. Это основная порода нормального петрохимического ряда, калиево-натриевой серии, низкоглиноземистая ($al' = 0,64—0,66$) [10] (табл. 1). $K_{\phi} = 51,82$ %. На диаграмме *AFM* фигуративная точка их состава находится в поле пород толеитовой серии (рис. 2). Они имеют высокое содержание Cr, Ni и V (табл. 2). Суммарное содержание РЗЭ составляет 61,07 ppm. Величина отношения $(\text{Nb/La})_N = 0,33$ указывает на неизохимический метаморфизм и гранитизацию.

На мультиэлементной диаграмме для кристаллосланцев наблюдаются положительные аномалии Ba, Ta и Ti и отрицательные Nb, Zr, Sr, Eu и Y (рис. 3). Распределение их РЗЭ на графике дифференцированное — $(\text{La/Yb})_N = 3,72$ при $\text{Yb}_N = 10,24$ (рис. 4). Основные кристаллосланцы, по сравнению с архейскими толеитовыми базальтами ТН I [8], несколько обогащены легкими РЗЭ. Вероятно, это следствие метаморфизма их протолита в гранулитовой фации. Фигуративная точка состава кристаллосланцев на диаграмме Zr/Y — Nb/Y [16] легла выше линии ΔNb ($\Delta \text{Nb} > 0$), что свидетельствует об образовании их протолита базитового состава из плумового источника состава *PM* (рис. 5).

Среди основных кристаллосланцев балки Очеретина выделяются пачки рудных кварцитов мощностью в несколько метров ($N47^{\circ}11,980'$; $E36^{\circ}38,037'$). Рудные кварциты (такониты, обр. 10-397) неравномернозернистые со слоистой текстурой. Структура их лепидогранобластовая, местами пойкилогранобластовая и сидеронитовая. Состоят из, %: ортопироксена (40), плагиоклаза кислого состава (30), рудного минерала (20—30) и кварца (10). Они имеют незначительное содержание Al_2O_3 (0,61 %) и TiO_2 (0,03 %). Содержание в них железа: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 18,95$, $\text{FeO} = 25,98$ % (табл. 1). Для них характерна низкая концентрация высокозарядных элементов — Y, Nb, Zr, Hf и суммы РЗЭ (25,24 ppm), что указывает на отсутствие в них примеси терригенного материала (табл. 2).

От протерозойских аргиллитов *PAAS* [12] железистые кварциты балки Очеретина отличаются меньшим содержанием РЗЭ и отсутствием отрицательной аномалии Eu. По содержанию Cr, Ni и V они имеют наибольшее сходство с железистыми кварцитами Новогоровской ЗС (обр. 91/254) [1]. От железистых

кварцитов Сорокинской ЗС (обр. 10/307) они отличаются большим содержанием Cr и меньшим — Cu, Zn и Pb.

Выводы. Верхняя возрастная граница образования амфиболитов Салтычанского антиклинория — $2914 \pm 5,2$ млн лет. Эта датировка соответствует этапу метаморфизма протолита амфиболитов, вызванного внедрением плагиогранитоидов шевченковского комплекса (2,92–2,95 млрд лет).

Амфиболиты Салтычанского антиклинория формировались как по вулканическим, так и по интрузивным основным породам. По геохимическим характеристикам они аналогичны мезоархейским амфиболитам Берестовской и Сорокинской ЗС, соответствуют архейским толеитовым базальтам зеленокаменных поясов ТН I.

Пироксениты Берестовской ЗС (обнажения в с. Карла Маркса и Николаевка) представляют собой древние интрузии или дайки, претерпевшие метаморфизм и сохранившиеся в виде отдельных полос и тел.

Протолит основных кристаллосланцев Белоцерковской синклиналии в значительно большей степени деформирован и метаморфизован, чем амфиболиты Салтычанской антиклиналии. Основные кристаллосланцы характеризуются более высокой магнезиальностью и значительно большим содержанием Cr и Ni, чем амфиболиты Салтычанской антиклиналии. По сравнению с толеитовыми базальтами ТН I, они несколько обогащены легкими РЭЭ. Вероятно, это следствие метаморфизма их прототипа в гранулитовой фации.

Согласно геохимическим данным, все изученные базиты Салтычанского антиклинория и Берестовской синклиналии выплавлялись из плумового источника, близкого по составу к РМ ($\Delta\text{Nb} > 0$).

Железистые кварциты Белоцерковской синклиналии существенно отличаются от железистых кварцитов Сорокинской ЗС большим содержанием Cr и меньшим Cu, Zn и Pb, что отражает более высокомагнезиальный состав вмещающих метабазитов. Они наиболее сходны с железистыми кварцитами Новогоровской ЗС, залегающими среди потоков перидотитовых коматитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артеменко Г.В., Бибикова Е.В., Самборская И.А., Демедюк В.В., Швайка И.А. Возраст, геохимические

особенности и этапы метаморфизма пород западноприазовской серии (Приазовский мегаблок) // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 4. — С. 73—85.

2. Бибикова Е.В., Лобач-Жученко С.Б., Артеменко Г.В., Клаэссон С., Коваленко А.В., Крылов И.Н. Позднеархейские магматические комплексы Приазовского террейна Украинского щита: геологическое положение, изотопный возраст, источники вещества // Петрология. — 2008. — 16, № 3. — С. 227—247.
3. Бобров О.Б., Лисенко О.А., Меркушин І.Є., Сватков О.М., Тупікова Н.Б. Берестівська структура — новий зеленокам'яний об'єкт у Західному Приазов'ї // Зб. наук. пр. УкрДГРІ. — 2012. — № 2. — С. 10—30.
4. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. — 1962. — № 7. — С. 555.
5. Геологічна карта та карта корисних копалин кристалічного фундаменту. Центральноукраїнська серія. L-37-УП (Бердянськ) / Склав Б.В. Бородиня; За ред. Є.Б. Глеваського. — 1 : 200000. — К. : Держ. геол. служба України, М-во екології та природ. ресурсів України, 1998.
6. Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М., Щербак М.П., Глеваський Є.Б., Скобелєв В.М., Дранник А.С., Гейченко М.В. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (схема та поясн. зап.). — К. : УкрДГРІ, НСК України, 2004. — 30 с.
7. Жуков Г.В. Стратиграфия метаморфических комплексов Приазовского кристаллического массива // Геол. журн. — 1971. — 31, № 1. — С. 135—147.
8. Конді К. Архейские зеленокаменные пояса. — М. : Недра, 1981. — 159 с.
9. Кравченко Г.Л., Довгань Р.Н. Материалы к государственной геологической карте СССР. Листы L-37-VII и L-37-VIII. — 1 : 200000. — УТГФ, 1962.
10. Магматические горные породы: классификация, номенклатура, петрография / Под ред. О.А. Богатикова, В.И. Гонышаковой и др. — М. : Наука, 1983. — Т. 1, ч. 1. — 365 с.
11. Русаков Н.Ф. Результаты глубинного картирования Елисеевско-Андреевской площади — пл. L-37-25-Г (б, г), L-37-26-В, Г (а, в), L-37-37-Б (б), L-37-38-А (а, б). — 1 : 50 000. — 1977.
12. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция : Пер. с англ. — М. : Мир, 1988. — 384 с.
13. Усенко И.С. Основные и ультраосновные породы Западного Приазовья. — Киев : Изд-во АН УССР, 1960. — С. 26—93.
14. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н. Геохронология раннего докембрія. Архей. — Київ : Наук. думка, 2005. — 243 с.
15. Эйнор О.Л., Есипчук К.Е., Цуканов В.А. Докембрій Западного Приазовья. — Київ : Ізд-во Київ. уніт., 1971. — С. 99—106.
16. Condie K.C. High field strength element ratios in Archean basalts: a window to evolving sources of mantle plumes? // Lithos. — 2005. — 79. — P. 491—504.
17. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle

- composition and processes // *Magmatism in the Ocean Basins* / Eds A.D. Saunders, M.J. Norry. — 1989. — P. 313—346. — (Geol. Soc. Spec. Publ.; No 42).
18. Whitehouse M., Claesson S., Sunde T., Vestin J. Ion microprobe U-Pb zircon geochronology and correlation of Archaean gneisses from the Lewisian Complex of Gruinard Bay, northwest Scotland // *Geochim. et cosmochim. acta*. — 1997. — **61**. — P. 4429—4438.
19. Whitehouse M.J., Kamber B.S., Moorbat S. Age significance of U-Th-Pb zircon data from early Archaean rocks of west Greenland — a reassessment based on combined ion-microprobe and imaging studies // *Chem. Geol.* — 1999. — **160**. — P. 201—224.

Поступила 08.04.2014

REFERENCES

1. Artemenko, G.V., Bibikova, E.V., Samborskaja, I.A., Demedjuk, V.V. and Shvajka, I.A. (2013), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 35 No. 4, pp. 73-85.
2. Bibikova, E.V., Lobach-Zhuchenko, S.B., Artemenko, G.V., Klajesson, S., Kovalenko, A.V. and Krylov, I.N. (2008), *Petrology*, Moskow, Russia, Vol. 16 No. 3, pp. 227-247.
3. Bobrov, O.B., Lisenko, O.A., Merkushin, I.Ye., Svatkov, O.M. and Tupikova, N.B. (2012), *Zbirnik naukovyh prac' UkrDGRI*, No. 2, Kyiv, Ukraine, pp. 10-30.
4. Vinogradov, A.P. (1962), *Geochemistry*, No. 7, p. 555.
5. Glevaskiy, E.B. (ed.), Sklav Borodinja, B.V. (1998), *Geologichna karta ta karta korisnih kopalyn kristalichnogo fundamentu, 1 : 200000, Central'noukraïns'ka serija, L-37-YII (Berdjans'k)*, Derzh. Geol. Sluzhba Ukrainsi, M-vo Ekologii ta Prirod. Resursiv Ukrainsi, Kyiv, Ukraine.
6. Esipchuk, K.Yu., Bobrov, O.B., Stepanyuk, L.M., Shcherbak, M.P., Glevaskiy, E.B., Skobelev, V.M., Drannik, V.S. and Geichenko, M.V. (2004), *Correlated Chronostratigraphic scheme of Early Precambrian of the Ukrainian Shield (scheme and explanatory note)*, UkrDGRI, Kyiv, 30 p.
7. Zhukov, G.V. (1971), *Geol. Zhurnal*, Kyiv, Ukraine, Vol. 31 No. 1, pp. 135-147.
8. Kondi, K. (1981), *Arheyskie zelenokamennie belts*, Nedra, Moskow, Russia.
9. Kravchenko, G.L. and Dovgan', R.N. (1962), *Materialy k godusarstvennoj geologicheskoy karte SSSR m-ba 1 : 200000, listy: L-37-VII i L-37-VIII*, UTGF.
10. Bogatikov, O.A. and Gonshakova, VI. (eds) (1983), *Magmaticheskie gornye porody: Klassifikacija, nomenklatura, petrografija*, Nauka, Moskow, Russia, Vol. 1.
11. Rusakov, N.F. (1977), *Rezul'taty glubinnogo kartirovaniya m-ba 1 : 50 000 Eliseevsko-Andreevskoj ploshchadi, pl. L-37-25-G (b, g), L-37-26-V, G (a, v), L-37-37-B (b), L-37-38-A (a, b)*.
12. Tejlor, S.R. and Mak-Lennan, S.M. (1988), *Continental cora: its composition and evolution*, Mir, Moskow, Russia.
13. Usenko, I.S. (1960), *Basic and ultraosnovnie breeds of Western Priazovya*, Izdatel'stvo AN USSR, Kyiv, pp. 26-93.
14. Shcherbak, M.P., Artemenko, G.V., Lisna, I.M. and

Ponomarenko, O.M. (2005), *Geochronology of Early Precambrian of the Ukrainian Shield*. Archean, Nauk. dumka, Kyiv, 241 p.

15. Jejnor, O.L., Yesipchuk, K.Yu. and Cukanov, V.A. (1971), *Dokembriy Western Priazovya*, Izdatel'stvo Kievevskogo universiteta, Kyiv, Ukraine, pp. 99-106.
16. Condie, K.C. (2005), *Lithos*, Vol. 79, pp. 491-504.
17. Sun, S.S. and McDonough, W.F. (1989), in Saunders, A.D. and Norry, M.J. (eds), *Magmatism in the Ocean Basins*, Geol. Soc., Spec. Publ., No. 42, pp. 313-345.
18. Whitehouse, M., Claesson, S., Sunde, T. and Vestin, J. (1997), *Geochim. et Cosmochim. acta*, Vol. 61, pp. 4429-4438.
19. Whitehouse, M.J., Kamber, B.S. and Moorbat, S. (1999), *Chem. Geol.*, Vol. 160, pp. 201-224.

Received 08.04.2014

Г.В. Артеменко¹, О.В. Бібікова²,
І.А. Самборська¹, М.Є. Стеценко¹

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

² Інститут геохімії і аналітичної хімії
ім. В.І. Вернадського РАН
19991, м. Москва, Росія, вул. Косигіна, 19
E-mail: bibikova@geokhi.ru

ВІК ТА ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МЕТАБАЗИТИВ ЗАХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я

Визначена верхня вікова межа утворення амфіболітів Салтичанського антиклінорію — $2914 \pm 5,2$ млн рр. Це датування відповідає етапу метаморфізму протоліту амфіболітів, зумовленому вкоріненням плагіогранітоїдів шевченківського комплексу (2,92—2,95 млрд рр.). Амфіболіти антиклінорію формувалися по вулканічних та інтузивних породах основного складу. За геохімічними характеристиками вони аналогічні мезоархейським амфіболітам Берестівської та Сорокинської зеленокам'яних структур і відповідають архейським толеїтовим базальтам зеленокам'яних поясів ТН I. Згідно з геохімічними даними, досліджені базити Салтичанського антиклінорію та Білоцерківської синкліналі виплавлялися із плюмового джерела, подібного за складом до примітивної мантії. Основні кристалосланці Білоцерківської синкліналі відрізняються від амфіболітів Салтичанської антиклініалі вищою магнезіальністю та значно вищим вмістом Cr і Ni. У порівнянні з архейськими толеїтовими базальтами ТН I, вони забагачені легкими РЗЕ. Ймовірно, це наслідок метаморфізму їх протоліту в гранулітовій фазії. Залізисті кварцити, що знаходяться серед основних кристалосланців Білоцерківської синкліналі, за геохімічними характеристиками найбільш подібні до залізистих кварцитів Новогорівської ЗС, розміщених серед перидотитових коматитів.

Ключові слова: Західне Приазов'я, метабазити, Салтичанський антиклінорій, U-Pb вік, РЗЕ, Білоцерківська синкліналь, Берестівська ЗС, Сорокинська ЗС.

*G.V. Artemenko¹, E.V. Bibikova²,
I.A. Samborskaya¹, M.E. Stetsenko¹*

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: regul@igmof.gov.ua

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical
Chemistry of Russian Academy of Sciences
19, Kosygin Str., Moscow, Russia, 119991
E-mail: bibikova@geokhi.ru

AGE AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF METABASITES OF THE WEST AZOV

Xenoliths amphibolites, metaultrabazite and basic crystalline schists are common enough among plagiogranitoids of Saltychiya anticlinorium. Some researchers considered previously their volcanic formations, which were formed in geosynclinal conditions. Xenoliths of metabasites in Saltychiya anticlinorium were attributed to Paleoarhean (Verhniy Tokmak thicknesses of the West-Priazov series) on the basis of geological structures. At the same time the Saltychiya anticline is bordered on the south-east by Mesoarchean Soroki and Berestova greenstone structures (GS) (>3.16 Ga) and xenoliths metabasites, its area can include xenoliths of these greenstone structures. In Belotserkovka syncline located between the Saltychiya and Gulyaypole Mesoarchean granite-dome structures in strongly deformed plagiogranitoid xenolith basic crystalline schists, metamorphosed in granulite facies, were observed, which are taken

to the Temryuk suite of Central-Priazov series. Age ratio of these metabasites of the West Azov remains hitherto unexplored. As a result of these researches the upper age limit of formation of amphibolites of Saltychiya anticline was determined as 2914 ± 5.2 Ma. This dating corresponds to the stage of metamorphism of amphibolite protolith caused by the introduction of Shevchenko plagiogranitoid complex (2.92–2.95 Ga). Amphibolites were formed from volcanic and intrusive rocks of basic composition. Geochemical characteristics are similar to Mesoarchean amphibolites of Soroki and Berestova GS and similar to tholeiitic basalts of the Archean greenstone belts TH I. Basic crystalline schists of Belotserkovka syncline differ from amphibolites of Saltychiya anticline by higher MgO and significantly high content of Cr and Ni. Compared to the Archean tholeiitic basalts TH I are enriched with LREE. This is probably a consequence of metamorphism of rocks in the granulite facies, which is probably due to their geological position between two granite-dome structures, characterized by higher *PT* conditions. Studied basites of the Saltychiya anticlinorium, Soroki and Berestova GS and Belotserkovka syncline were smelted from plume source close in composition to the primitive mantle. Ferruginous quartzites of Belotserkovka structure is confined to crystalline schists rich in Mg with most similar to the ferruginous quartzites of Novgorovka GS, which are confined to peridotite komatiites.

Keywords: West Azov, metabasites, Saltychiya anticlinorium, U-Pb age, REE, Belotserkovka syncline, Berestova GS, Soroki GS.

УДК 549.621.98 (477/478)

Ю.С. Цымбал, С.Н. Цымбал

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

ПИРОПИ ИЗ ТЕРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНА ВЕРХНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ДНЕСТР И ИХ ВЕРОЯТНЫЕ КОРЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ

Приведены результаты изучения морфологии, окраски и состава пиропов из мелового флиша и четвертичных аллювиальных отложений. Пиропы представлены мелкими (<1 мм) неокатанными и в разной степени окатанными обломками более крупных зерен. Цвет их преимущественно красный, оранжево-красный и оранжевый. Есть зерна фиолетово-красной, лиловой и розовой окраски. По оптико-спектроскопическим особенностям (высокая концентрация центров $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$, наличие интенсивной полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, смещение полос поглощения центров $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ в длинноволновую область) и по положению на диаграмме цветности $\lambda_k - p_c$ пиропы из меловых и четвертичных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр существенно отличаются от пиропов из кимберлитов и щелочных базальтоидов разных регионов. Вместе с тем они имеют сходство с пиропами из перидотитов и пироксенитов расслоенных интрузий палеозойского возраста, известных в пределах Богемского массива. По химическому составу преобладают пиропы с содержанием Cr_2O_3 менее 4 %. Более высокохромистые разновидности их встречаются редко (Cr_2O_3 — до 8,2 %). Среди них есть пиропы, которые деплетированы несовместимыми редкими и редкоземельными элементами-примесями (их около 10 % от изученных) или в разной степени обогащены ими. Геохимические исследования показали, что обогащение пиропов несовместимыми элементами не зависит от их первичного состава. Оно связано с наложенным глубинным метасоматозом. Значения температуры равновесия пиропов в материнских перидотитах варьировали от 700 до 1125 °C (рассчитаны по Ni-термометру). Для деплетированных разновидностей они составляли 950—1000 °C, что позволяет предполагать их образование на глубине 110—120 км. На основании особенностей изученных пиропов сделан вывод, что коренными источниками большинства их в меловой и палеогеновый флиш бассейна верхнего течения р. Днестр были палеозойские интрузии пироповых перидотитов и пироксенитов, расположенные на территории Богемского массива. В четвертичные аллювиальные отложения пироп поступал в результате размыва реками более древних пиропсодержащих осадочных пород, в основном мелового и палеогенового флиша, широко распространенных в пределах северо-восточного склона Украинских Карпат.

Ключевые слова: Українські Карпати, басейн р. Днестр, терригенні відкладення, пироп.

Введение. Бассейн верхнего течения р. Днестр расположен в пределах северо-восточного склона Украинских Карпат и Предкарпатского передового прогиба. Основные притоки Днестра здесь — реки Быстрица, Тысменица, Сtryй, Свіча, Ломница, Быстрица Солотвинская и Быстрица Надворнянская. Они берут начало в высокогорной Кросненской (Силезской) зоне Карпат и текут в северо-восточном направлении, пересекая в среднем течении Скибовую зону Карпат, в нижнем — Внутреннюю и Внешнюю зоны Предкарпатского прогиба.

© Ю.С. Цымбал, С.Н. Цымбал, 2014

52

Кросненская и Скибовая зоны представляют собой серию чешуй (скиб) мел-палеогенового терригенного флиша, имеющих "карпатское" простижение и надвинутых одна на другую в сторону Предкарпатского прогиба. Последний выполнен мощной толщей молассовых образований неогена, залегающих во Внутренней зоне прогиба на мел-палеогеновом флише, во Внешней зоне его — на мезозойских отложениях края Восточно-Европейской платформы.

Все правые притоки р. Днестр текут вкрест простириания основных структурных (структурно-фациальных) зон Карпат и Предкарпатского прогиба. Они, как правило, наследуют

ISSN 0204-3548. Mineral. Journ. (Ukraine). 2014. 36, No 3

поперечные этим зонам разломы. На формирование аллювия рек большое влияние оказали в их верхнем и среднем течении мел-палеогеновый флиш, в нижнем — неогеновая моласса.

Повышенный интерес к изучению осадочных пород бассейна верхнего течения р. Днестр и ее притоков связан с выявлением Центральной экспедицией ВСЕГЕИ Мингео СССР в 1952—1955 гг. в современном аллювии ее среднего течения, на участке г. Каменец-Подольский — г. Могилев-Подольский — г. Каменка, кристаллов алмаза мантийного типа, в том числе крупностью до 3,0—3,6 мм. На этом основании названная экспедиция (Я.Р. Пахло, В.А. Ефремова, Н.И. Кривоборская, О.И. Кардопольцева) в 1956—1957 гг. провела шлиховое и малообъемное опробование четвертичного аллювия бассейна верхнего течения р. Днестр и ее притоков, флишевых отложений мелового и палеогенового возраста, а также неогеновых моласс. Общий объем обогащенных проб составил около 400 м³. В них впервые были установлены пиропы в количестве 1—5 знаков на пробу 20 л, изучены размер, морфология и окраска их зерен, по валовой навеске определен химический состав пиропа [1].

В 1983—1985 гг. на ранее выделенных участках повышенной концентрации пиропа Ровенская ГРЭ Мингео УССР (А.А. Дзидзинский и др.) провела дополнительное малообъемное опробование современного аллювия верховья р. Днестр и ее притоков — рек Сtryй, Свича, Ломница, Быстрица Солотвинская и Быстрица Надворнянская, нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений между речья Днестр — Сан, а также гравелитов и конгломератов стрыйской свиты верхнего мела, палеогенового флиша и неогеновой молассы, развитых в бассейнах названных рек. Благодаря этому удалось выделить достаточно большое количество пиропов, исследование которых продолжается и в настоящее время.

Цель работы — установить типоморфные признаки пиропов из разновозрастных терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и определить возможные коренные источники их.

Методы исследований. Морфологию зерен пиропов изучали визуально и с помощью сканирующего электронного микроскопа *JSM-6700-F*. Химический состав пиропов определяли на микрозондовых приборах *JXA-733*,

Cameca, Camebax SX-50 и других модификаций по общепринятым методикам. Анализы пиропов на редкие и редкоземельные элементы-примеси выполняли с помощью методов *LA-ICP MS* и *LA-MC-ICP MS* в *National Key Centre GEMOC Macquarie University* (Сидней, Австралия) при содействии проф. В.Л. Гриффина.

Для определения окраски пиропов использовали методы оптической спектроскопии и колориметрии. По изготовленным из зерен пиропов плоскопараллельным пластинкам получали оптические спектры поглощения в диапазоне 380—775 нм. Спектры записывали при комнатной температуре и стандартизированном источнике освещения на установке, созданной на базе микроспектрофотометра МСФ-10 и петрографического микроскопа МИН-8 производства ЛОМО (Россия). Измеренные через 5 нм значения величины поглощения приводили к толщине пластиинки 1 мм и по ним рассчитывали колориметрические параметры λ_k (длина волны основного цветового тона) и p_c (густота основного тона).

Температуру образования пиропов оценивали по Ni-термометру [23].

Распространение, размер и морфология пиропов. В бассейне верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков широко распространены мощные толщи мел-палеогенового флиша и неогеновых моласс. Четвертичные отложения имеют незначительную мощность и развиты в основном в узких речных долинах. Во всех этих разновозрастных породах установлены пиропы. Местоположение изученных нами пиропов показано на рис. 1.

Меловой флиш сложен преимущественно песчаниками, алевролитами и сланцами, среди которых есть линзы и прослои гравелитов, галечников и конгломератов. Обломочный материал в галечниках и конгломератах представлен полимиктовыми песчаниками (преобладают), сланцами, филлитами и другими метаморфическими породами, а также эфузивами кислого и основного состава.

В меловом флише пиропы встречаются наиболее часто в разнозернистых песчаниках и гравелитах стрыйской свиты в верховьях р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор, села Стрильбичи, Тершов, Волошиново, Ясеница и др.). Содержание их составляет обычно меньше 10 зерен на 20 л породы и лишь в отдельных пробах достигает 250 зерен на 20 л. Размер зерен 0,1—0,5 мм, единичных — 0,8—1,2 мм. Это преимущест-

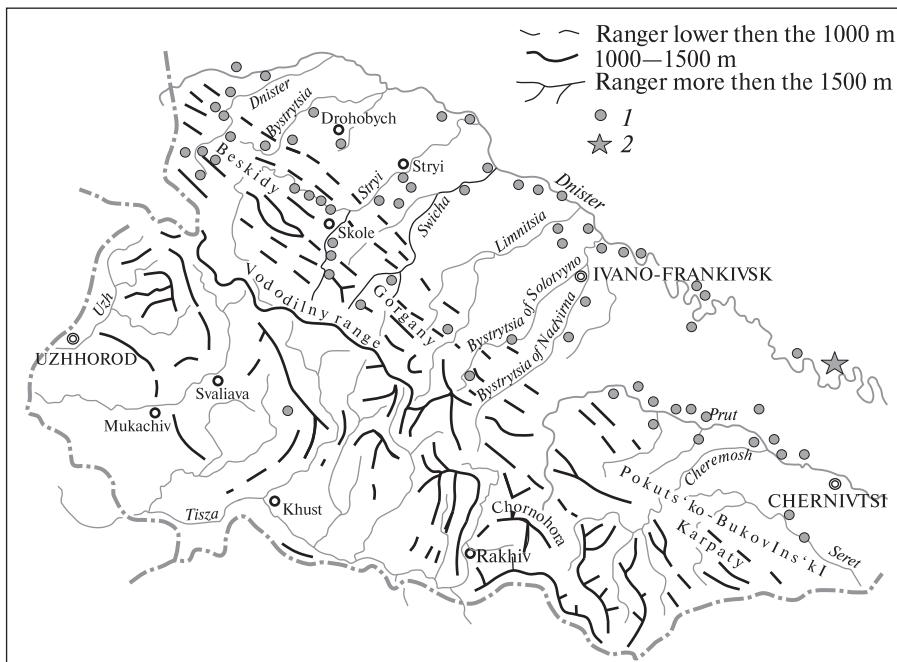


Рис. 1. Схема расположения мест находок пиропа (1) и алмаза (2) в терригенных отложениях бассейна верхнего течения р. Днестр

Fig. 1. Scheme of location of pyrope (1) and diamond (2) in the terrigene sediments of the Dniester upper reaches basin

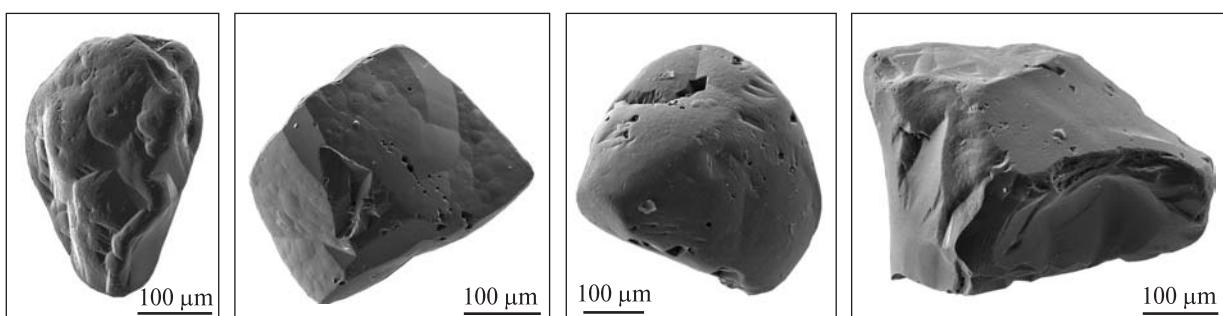


Рис. 2. Морфология зерен пиропа из песчаников и гравелитов стрыйской свиты верхнего мела (п.г.т. Старый Самбор)

Fig. 2. Morphology of the pyrope grains from sandstones and gritstone of the Upper Cretaceous (Stary Sambor vil.) Stryi series

венно обломки неправильной формы средней или высокой степени окатанности (рис. 2). На поверхности некоторых из них сохранились скульптуры гипергенного растворения с признаками механического износа. Сростки пиропа с другими минералами отсутствуют. Особенности морфологии зерен пиропов позволяют предполагать, что они поступали в прибрежную зону мелового моря из более древних осадочных пород или значительно удаленных коренных источников, претерпевших химическое выветривание.

Примерно такие же по крупности и морфологии зерна пиропов установлены в палеогеновом флише бассейнов верхнего течения р. Днестр и среднего течения рек Быстрица, Стрый, Свича (п.г.т. Старый Самбор, села Ясеница, Головецкое, Турка, Коростув, Выгода,

Опор, Подбуж и др.), а также в неогеновой молasse бассейна р. Тысменица (конгломераты воротищенской свиты, окрестности г. Трускавец). Содержание пиропов в этих отложениях меньше 10 зерен на 20 л.

Четвертичные отложения имеют в основном аллювиальное происхождение. Ледниковые образования локально развиты лишь в междуречье Днестр — Сан, где представлены мореной и флювиогляциальными отложениями нижнечетвертичного возраста.

Морена сложена песчано-глинистым материалом со значительным количеством обломков гранитоидов, диоритов, амфиболитов, кварцитов и кремней. Мощность ее 1—3 м. Флювиогляциальные отложения образуют маломощную (до 3—4 м) толщу переслаивающихся суглинков, песков и галечников.



Рис. 3. Морфология зерен пиропа из нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений (с. Крукеничи)
Fig. 3. Morphology of the pyrope grains from Lower Quaternary fluvio-glacial sediments (Krukenichi vil.)

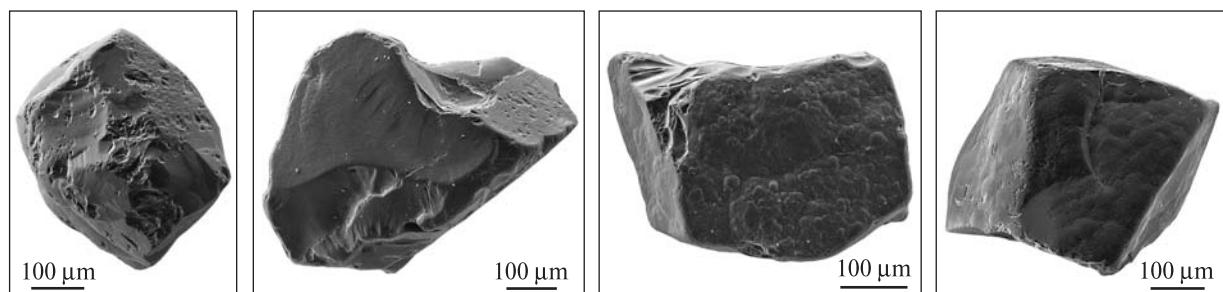


Рис. 4. Морфология зерен пиропа из четвертичного аллювия р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор)
Fig. 4. Morphology of the pyrope grains from Quaternary Dniester alluvium (Stary Sambor vil.)

Пиропы в них встречаются сравнительно часто. Местами содержание их достигает 300 зерен на 20 л (с. Крукеничи). Размер обычно не превышает 1 мм. Зерна пиропа представляют собой в разной степени изношенные обломки неправильной формы (рис. 3). На них имеются бугорчатые, черепитчатые и пирамидальные скульптуры гипергенного происхождения. Иногда эти скульптуры несут признаки окатывания.

Аллювиальные отложения четвертичного возраста распространены в пределах террас на отдельных участках речных долин.

Наиболее древняя — четвертая терраса. Она прослежена в долине верхнего течения р. Днестр на участке от п.г.т. Самбор до п.г.т. Старый Самбор и в долине среднего течения р. Стрый вблизи с. Верхнее Синевидное. В слагающих ее нижнечетвертичных галечниках и суглинках найдены единичные слабоокатанные зерна пиропа размером до 0,6 мм.

Третья терраса развита на правобережье р. Днестр в окрестностях с. Тершов и п.г.т. Старый Самбор, а также в долине р. Свича. Она сложена гравийно-галечными и суглинистыми отложениями среднечетвертичного возраста мощностью до 15 м. В них пиропы содержатся в количестве 1–5 знаков на 20 л. Зерна мелкие, слабоизношенные.

Вторая и первая надпойменные террасы выявлены в долинах большинства правобережных притоков р. Днестр. Фрагменты их известны также в верховье р. Днестр (села Головецкое, Стрелки, Бусовиское и др.). Верхнечетвертичный аллювий представлен гравийно-галечным и гравийно-песчаным материалом, супесями и суглинками мощностью 2–3 м. Содержание пиропа — 5–10 зерен на пробу 20 л. Зерна мелкие (до 0,7 мм), неизношенные, с матированной поверхностью.

Современный аллювий рус洛вой фации представляет собой преимущественно валунно-галечный и галечно-гравийный материал, а в составе пойменной фации преобладает песчано-гравийный и глинисто-суглинистый материал с примесью галек. Пиропонасность его изучена сравнительно хорошо благодаря шлиховому и малообъемному опробованию, проведенному в 1956–1957 гг. Центральной экспедицией ВСЕГЕИ. По ее данным, содержание пиропа обычно составляет 1–5 зерен на пробу 20 л. Размер их редко превышает 0,5–0,7 мм. Это, как правило, обломки более крупных зерен с матовой или скульптурированной поверхностью. Они преимущественно неокатанные и слабоокатанные (рис. 4). Близкие по крупности и морфологии зерна пиропа

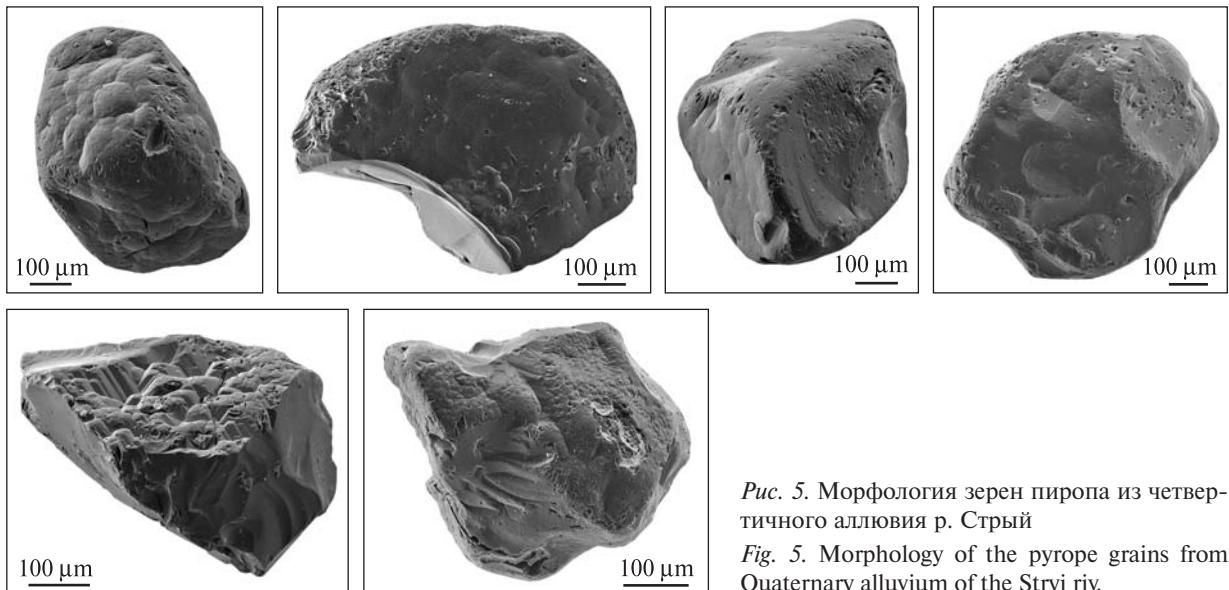


Рис. 5. Морфология зерен пиропа из четвертичного аллювия р. Стрый
Fig. 5. Morphology of the pyrope grains from Quaternary alluvium of the Stryi riv.

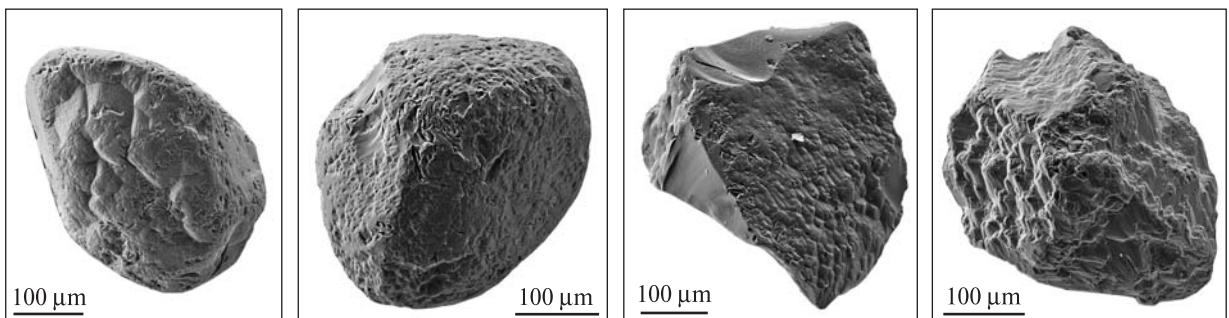


Рис. 6. Морфология зерен пиропа из четвертичного аллювия р. Быстрица Солотвинская
Fig. 6. Morphology of pyrope grains from Quaternary alluvium of the Bystrytsia Solotvynska riv.

обнаружены в современном аллювии р. Стрый (окрестности г. Стрый) и р. Быстрица Солотвинская (рис. 5, 6).

Таким образом, в разновозрастных терригенных отложениях бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков содержание пиропов, как правило, низкое. Они представлены мелкими (преимущественно меньше 1 мм) обломками и осколками неправильной формы, на поверхности которых нет рельефов келифитовых кайм, но имеются скульптуры растворения гипергенного происхождения и признаки механического изнашивания (окатывания). Эти особенности зерен пиропов свидетельствуют о том, что в бассейне нет их локальных коренных источников или они не вскрыты эрозией.

Окраска, оптико-спектроскопические и колориметрические особенности пиропов. Как известно, окраска пиропа служит важнейшим индикаторным признаком, широко используе-

мым для идентификации и поисков его коренных источников. Ее определяют обычно визуально при разных источниках освещения и хотя такие определения во многом субъективны, именно они наиболее распространены. Применение в минералогической практике методов оптической спектроскопии и колориметрии позволило получать объективные количественные показатели цветности — длину волны (λ_k , нм) и густоту (p_c , отн. ед.) основного цветового тона. С.С. Мацюк с соавторами [4–6] показали высокую эффективность их при изучении пиропов из кимберлитов, щелочных базальтоидов, перidotитов чешского типа и ореолов рассеяния. С применением этих методов нами были исследованы пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков. Для 300 зерен получены оптические спектры поглощения, характерные типы которых приведены на рис. 7. На основании положения и ин-

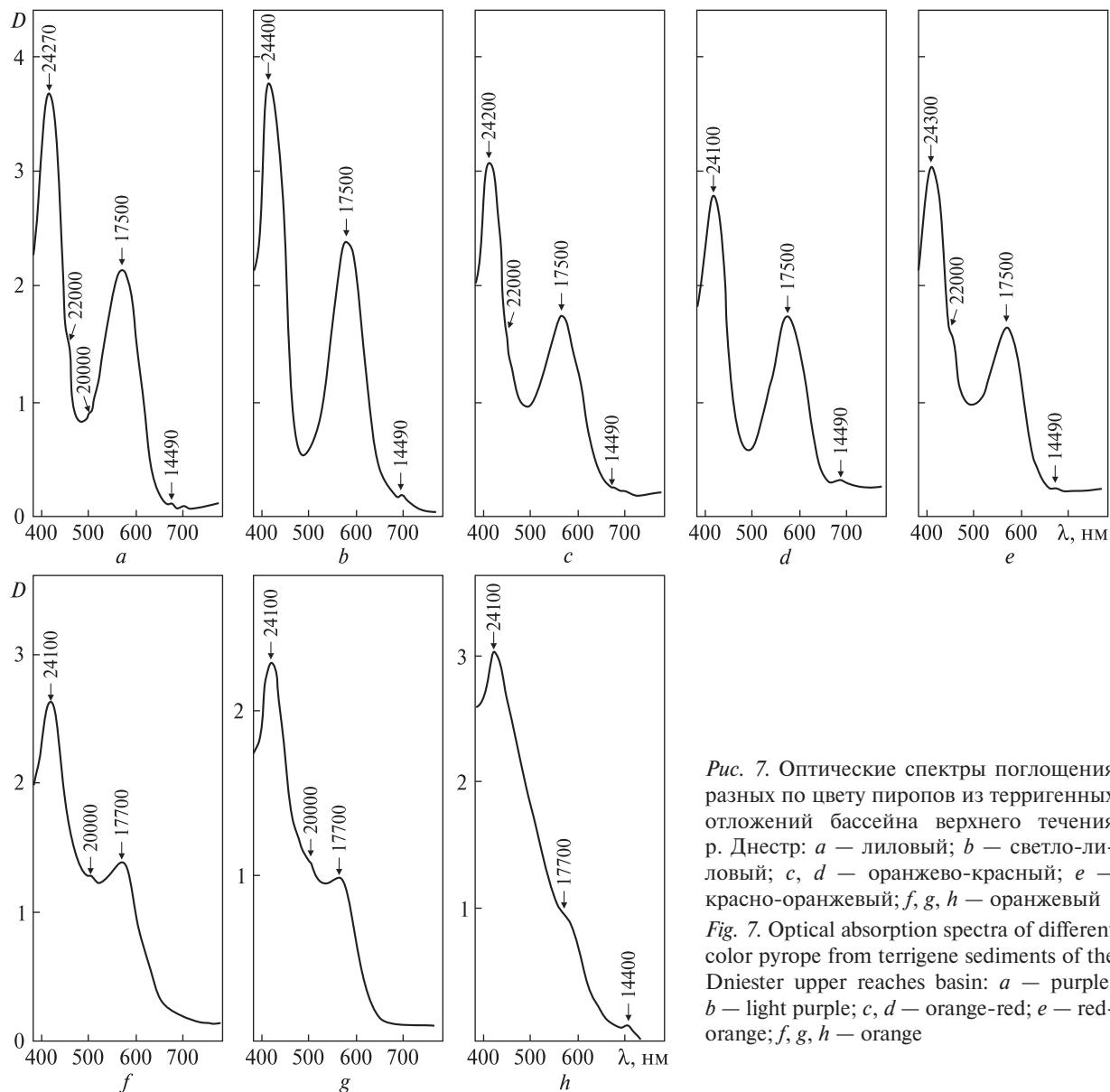


Рис. 7. Оптические спектры поглощения разных по цвету пиропов из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр: а — лиловый; б — светло-лиловый; в, д — оранжево-красный; е — красно-оранжевый; ф, г, ї — оранжевый

Fig. 7. Optical absorption spectra of different color pyrope from terrigene sediments of the Dniester upper reaches basin: a — purple; b — light purple; c, d — orange-red; e — red-orange; f, g, h — orange

тенсивности полос поглощения установлено, что окраска пиропов обусловлена разным сочетанием хромофорных центров $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ и их концентрацией. Большое влияние на нее оказывают полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и катион Ca^{2+} .

В зависимости от соотношения названных центров пиропы образуют две группы. Пиропы первой группы имеют высокое содержание центров $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ и $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ и низкое — центров $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$. Они во многом подобны хорошо изученным [4] пиропам из перidotитов расслоенной интрузии, вскрытой скв. Т-7 в пределах Чешского Среднегорья. Количественно преобладающие пиропы второй группы отличаются от первой более низкой концентрацией цент-

ров $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ и $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ и высокой — центров $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$. По спектроскопическим и колориметрическим особенностям они подобны пиропам из перidotитов и пироксенитов интрузий Бечвары, Ровхован, Могельно, Ничов и других, ассоциирующих с комплексами высокобарных гранулитов зоны Молданубия Богемского массива. В оптических спектрах пиропов, содержащих более 5 % CaO , наблюдается смещение полос поглощения центров $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ в длинноволновую область. Эту особенность С.С. Мацюк и др. [4—6] рассматривают в качестве одного из основных признаков отличия пиропов из перidotитов чешского типа от пиропов из ксенолитов перidotитов в кимберлитах Якутии.

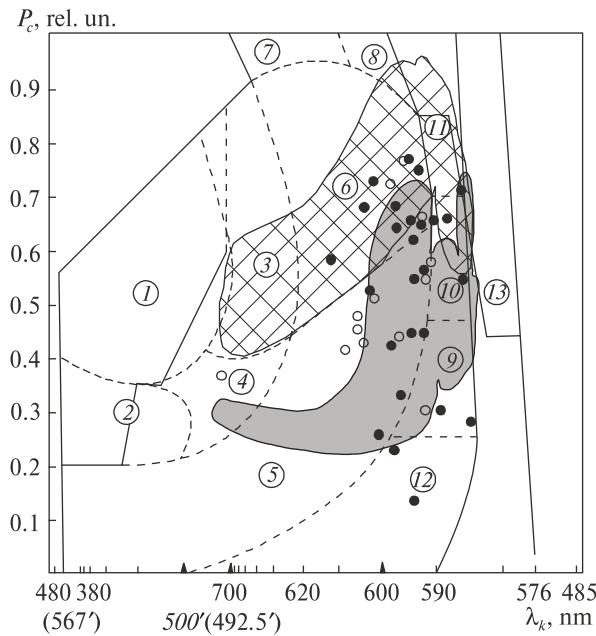


Fig. 8. Chromaticity diagram of pyrope from the Stry flysch series of the Upper Cretaceous, upper Dniester reaches (open circles) and from Lower Quaternary fluvioglacial sediments of the territory between the Dniester and the San (filled circles). Fields of chromaticity of the garnets from deep-derived assemblages (the numbers in the circles) from kimberlites according to the data [6]: 1 — dunites, 2 — harzburgites, 3 — wehrlites, 4 — chrome spinel-pyrope peridotites, 5 — holocrystalline lherzolites, 6 — cataclastic porphyry lherzolites, 7 — pyrope nodular type, 8 — ilmenite peridotites; 9 — websterites, 10 — magnesian clinopyroxenites, 11 — Mg-Fe eclogites, 12 — corundum eclogites, 13 — kyanite eclogites; fields of chromaticity of the garnet from pyropebearing peridotites near the pipe Lingorka (checked) and from the peridotite-pyroxenite intrusions among granulites and gneisses in other areas of the Bohemian massif (gray), according to [4, 5]

По результатам колориметрических исследований пиропов из флиша стрыйской свиты верхнего мела окрестностей п.г.т. Старый Самбор, нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений междуречья Днестр — Сан (с. Крукеничи), четвертичного аллювия верхнего течения р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор, с. Ясеница) и ее правых притоков построены диаграммы цветности их (рис. 8, 9). На эти диаграммы по данным [5, 6] нанесены поля цветности гранатов из ксенолитов разных по составу глубинных пород из кимберлитов Якутии, а также поля цветности пиропов из перидотитовой интрузии, вскрытой скв. Т-7 в районе Чешского Среднегорья, и некоторых интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов, ассоциирующих с гранулитовыми комплексами зоны Молданубия. Сравнение этих диаграмм показывает, что пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков по колориметрическим параметрам близки или идентичны пиропам из интрузий перидотитов и пироксенитов, известных на территории Богемского кристаллического массива. Для их большинства значения λ_k колеблются в интервале 590—610 нм, p_c — от 0,1 до 0,9 отн. ед. В терригенных отложениях бассейна верхнего течения

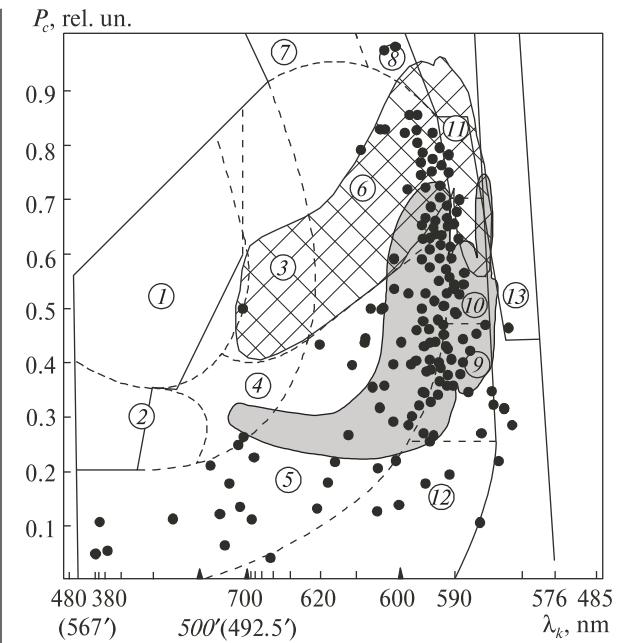


Fig. 9. Chromaticity diagram of pyrope from Quaternary alluvial sediments of the Dniester upper reaches basin and its right tributaries. Fields of chromaticity of garnets are the same as on Fig. 8

бор, нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений междуречья Днестр — Сан (с. Крукеничи), четвертичного аллювия верхнего течения р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор, с. Ясеница) и ее правых притоков построены диаграммы цветности их (рис. 8, 9). На эти диаграммы по данным [5, 6] нанесены поля цветности гранатов из ксенолитов разных по составу глубинных пород из кимберлитов Якутии, а также поля цветности пиропов из перидотитовой интрузии, вскрытой скв. Т-7 в районе Чешского Среднегорья, и некоторых интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов, ассоциирующих с гранулитовыми комплексами зоны Молданубия. Сравнение этих диаграмм показывает, что пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков по колориметрическим параметрам близки или идентичны пиропам из интрузий перидотитов и пироксенитов, известных на территории Богемского кристаллического массива. Для их большинства значения λ_k колеблются в интервале 590—610 нм, p_c — от 0,1 до 0,9 отн. ед. В терригенных отложениях бассейна верхнего течения

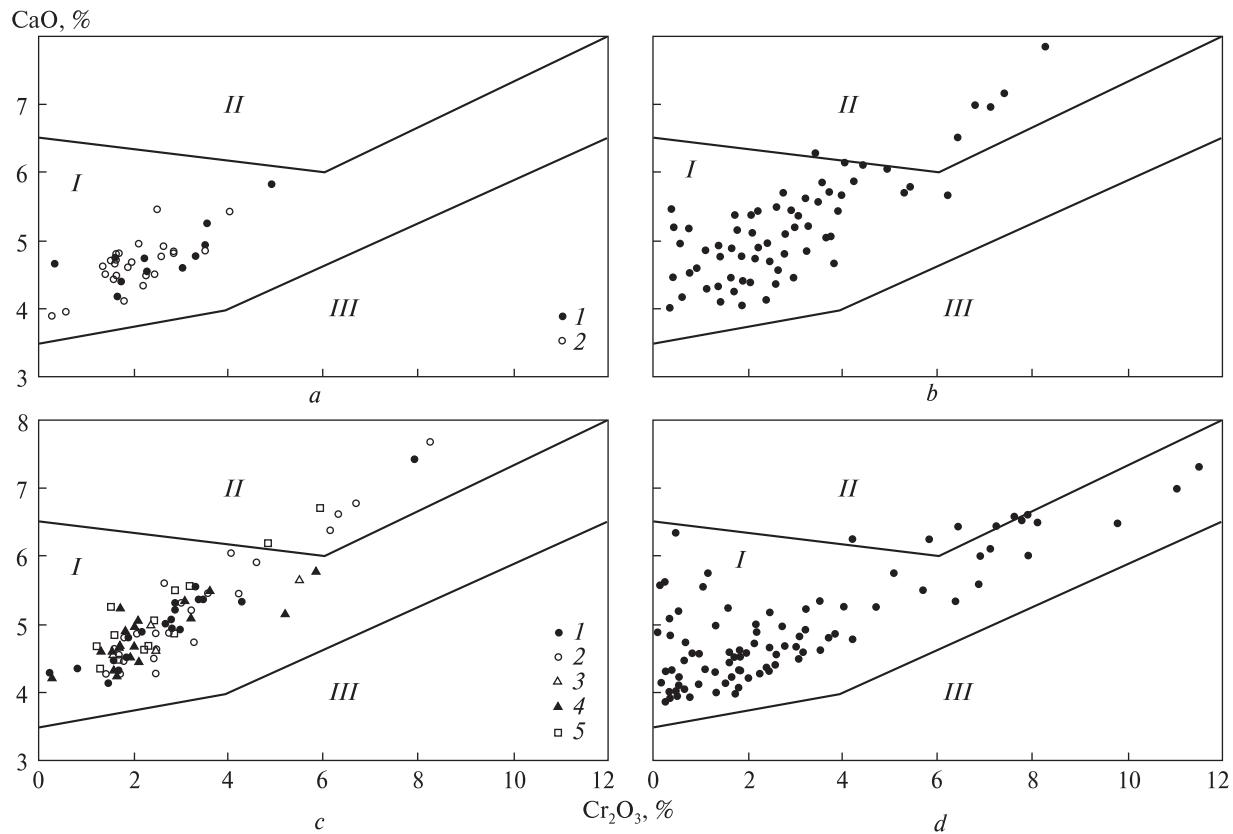


Рис. 10. Диаграммы Cr_2O_3 — CaO для пиропов из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков: а — из флиша стрыйской свиты верхнего мела (1) и нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений (2); б — из аллювия верхнего течения р. Днестр; в — из четвертичного аллювия правых притоков р. Днестр — рек Стрый (1), Свича (2), Ломница (3), Быстрица Солотвинская (4) и Быстрица Надворнянская (5); г — из перидотит-пироксенитовых интрузий и щелочно-базальтоидных трубок Лингорка и Гранатовый Верх по данным [2—4, 8, 9, 22, 38]; поля пиропов глубинных парагенезисов, по данным [7]: I — лерцолитового, II — верлитового, III — дунит-гарцбургитового

Fig. 10. Diagrams Cr_2O_3 — CaO for the pyropes from terrigene sediments of the Dniester upper reaches basin and its right tributaries: а — from the Stryi flysch series of the Upper Cretaceous (1) and Quaternary fluvio-glacial sediments (2); б — from alluvium of the Dniester upper reaches; в — from Quaternary alluvium in right tributaries of the Dniester — Stryi rivers (1), Switcha (2), Lomnitsa (3), Bystritsa Solotvynska (4) and Bystritsa Nadvirna (5); г — from peridotite-pyroxenite intrusions and alkaline basalt pipe Lingorka and Granatovsky Verkh according to data [2—4, 8, 9, 22, 38]; fields of pyropes from deep-derived assemblages, according to [7]: I — lherzolite, II — wehrlite, III — dunite-harzburgite

р. Днестр и ее правых притоков отсутствуют разновидности пиропов дунитового, гарцбургитового и мегакристного типов, а пиропы верлитового типа встречаются лишь изредка.

В целом же диаграммы цветности пиропов из осадочных пород бассейна верхнего течения р. Днестр существенно отличаются от таковых для пиропов из кимберлитов Якутской и Архангельской алмазоносных провинций, щелочных базальтоидов Монголии и Минусинской впадины, лерцолитов и клинопироксенитов плутона Бени-Бушера, приведенных в работах [5, 6].

Химический состав пиропов. По визуальным определениям, а также данным оптико-спектро-

скопических и колориметрических исследований, пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр в большинстве своем имеют красную, оранжево-красную и оранжевую окраску различной густоты. Редко встречаются также пиропы фиолетово-красного, лилового и розового цветов. Некоторые фиолетово-красные пиропы обладают синеватым "александритовым" эффектом. Для пиропов разных цветовых групп из флиша стрыйской свиты верхнего мела, а также из четвертичных флювиогляциальных и аллювиальных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков микрозондовым методом определен химический

Таблица 1. Представительные микрозондовые анализы пиропов из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр

Table 1. Representative microprobe analyses of pyrope from terrigene sediments in the basin of the Dniester upper reaches

Номер ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Четвертичные аллювиальные отложения</i>											
1	41,69	0,10	20,37	3,58	0,00	9,66	0,50	18,38	5,03	0,01	99,32
2	41,92	0,30	20,22	3,75	0,00	8,06	0,33	19,76	4,66	0,05	99,05
3	42,13	0,24	22,32	1,57	0,00	8,22	0,26	19,71	4,93	0,03	99,41
4	42,42	0,23	21,42	2,87	0,00	6,94	0,21	20,05	5,44	0,01	99,59
5	41,54	0,24	21,57	1,87	0,00	9,52	0,37	18,82	4,39	0,04	98,36
6	41,89	0,37	22,28	1,09	0,00	8,61	0,29	19,00	4,86	0,07	98,46
7	42,15	0,17	22,12	1,44	0,00	9,26	0,33	19,17	4,79	0,03	99,46
8	41,82	0,30	21,39	1,83	0,00	9,33	0,37	19,27	4,05	0,04	98,40
9	41,94	0,17	21,98	1,34	0,00	9,64	0,45	18,75	4,92	0,04	99,23
10	42,01	0,34	22,14	1,45	0,00	8,44	0,27	19,26	4,84	0,05	98,80
11	41,90	0,14	21,88	2,11	0,00	9,81	0,48	18,62	4,72	0,04	99,70
12	42,22	0,33	21,66	1,54	0,00	8,59	0,28	19,20	4,81	0,08	98,71
13	42,20	0,26	22,15	1,32	0,00	9,07	0,44	19,81	4,32	0,01	99,58
14	41,82	0,33	21,26	3,00	0,00	7,68	0,28	19,39	5,35	0,05	99,16
15	41,91	0,13	21,12	2,92	0,16	8,21	0,35	19,53	5,18	0,04	99,55
16	41,99	0,23	21,46	2,12	0,00	8,70	0,36	19,02	4,90	0,05	98,83
17	42,03	0,47	21,25	2,17	0,00	7,63	0,21	20,00	5,06	0,06	98,88
18	41,86	0,21	21,34	2,12	0,00	8,92	0,29	19,17	5,18	0,01	99,10
19	41,83	0,17	22,30	1,63	0,00	9,18	0,40	18,95	4,87	0,01	99,34
20	42,25	0,30	21,86	1,38	0,00	8,95	0,33	19,55	4,76	0,03	99,41
21	41,50	0,27	20,43	3,19	0,00	8,85	0,36	18,51	4,85	0,00	97,96
22	41,68	0,19	20,53	3,41	0,00	7,65	0,27	18,91	5,56	0,03	98,23
23	41,45	0,16	20,84	3,38	0,00	7,44	0,25	18,81	6,27	0,05	98,65
24	40,82	0,24	18,05	6,34	0,00	7,57	0,20	18,12	6,53	0,03	97,90
25	41,61	0,32	20,83	3,00	0,00	8,17	0,30	19,15	5,36	0,05	98,79
26	41,50	0,06	20,74	3,55	0,00	7,52	0,25	19,27	5,86	0,01	98,76
27	41,81	0,12	19,95	3,84	0,00	7,81	0,31	18,99	5,43	0,01	98,27
28	40,97	0,19	20,20	3,68	0,00	10,20	0,45	17,53	5,05	0,02	98,29
29	41,73	0,28	20,89	3,67	0,00	6,90	0,29	19,78	5,70	0,03	99,27
30	41,99	0,12	20,24	3,90	0,00	8,29	0,35	18,96	5,67	0,02	99,54
31	41,84	0,40	21,39	2,40	0,00	8,42	0,19	19,29	4,83	0,06	98,82
32	40,94	0,14	20,11	3,96	0,00	7,38	0,21	18,72	6,13	0,02	97,61
33	41,48	0,20	21,50	2,18	0,00	9,01	0,42	18,98	4,90	0,04	98,71
34	41,34	0,12	21,88	2,14	0,40	7,20	0,29	19,59	5,42	0,04	98,42
35	41,68	0,22	21,65	1,88	0,11	9,12	0,27	19,53	4,33	0,06	98,85
36	42,33	0,23	22,89	0,58	0,00	9,37	0,39	19,88	4,16	0,03	99,86
37	42,10	0,14	21,76	1,83	0,00	9,29	0,33	18,89	4,77	0,03	99,14
38	42,19	0,36	22,48	0,74	0,00	8,05	0,21	19,53	5,17	0,06	98,79
39	42,03	0,24	21,44	2,12	0,00	7,37	0,28	19,63	5,47	0,03	98,61
40	41,92	0,25	21,83	1,74	0,00	7,33	0,24	19,75	5,15	0,02	98,23
41	42,13	0,24	22,26	1,72	0,00	7,24	0,32	19,85	5,21	0,04	99,01
42	42,23	0,11	23,04	0,41	0,00	7,78	0,26	19,42	5,19	0,06	98,50
43	42,04	0,16	21,52	2,37	0,00	6,78	0,24	20,30	4,95	0,00	98,36
44	42,12	0,22	21,83	2,03	0,00	7,49	0,22	19,43	5,38	0,03	98,75
45	41,67	0,16	22,72	0,39	0,00	9,78	0,43	18,05	5,31	0,03	98,54
46	42,66	0,05	23,55	0,75	0,00	9,10	0,47	18,76	4,52	0,11	99,97
47	42,99	0,30	23,20	0,32	0,00	11,52	0,42	17,88	4,01	0,12	100,76
48	42,66	0,18	23,50	0,90	0,00	9,04	0,36	18,09	4,58	0,19	99,50
49	42,58	0,66	22,18	1,89	0,00	8,60	0,34	20,00	4,13	0,03	100,41

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
50	42,79	0,32	22,79	2,02	0,00	8,85	0,35	18,01	4,38	0,14	99,65
51	43,33	0,08	21,97	2,41	0,00	7,37	0,38	19,38	4,69	0,00	99,61
52	43,09	0,12	21,23	3,75	0,00	8,53	0,56	18,34	5,68	0,00	101,30
53	41,71	0,14	21,57	2,41	1,04	7,39	0,42	20,03	4,84	0,06	99,61
54	42,03	0,22	17,43	6,99	0,00	7,40	0,42	17,34	6,88	0,11	98,82
55	41,97	0,27	21,12	3,15	0,00	7,72	0,37	18,89	5,61	0,00	99,10
56	43,65	0,31	23,06	1,70	0,00	6,91	0,50	19,04	5,38	0,11	100,66
57	43,45	0,12	22,99	1,39	0,00	9,41	0,43	18,55	4,09	0,00	100,43
58	43,33	0,33	21,42	2,58	0,00	8,01	0,29	19,15	4,55	0,00	99,66
59	42,35	0,41	22,18	1,10	0,00	10,01	0,34	18,40	4,30	0,00	99,09
60	42,16	0,17	23,40	0,36	0,00	11,88	0,25	16,63	5,46	0,06	100,37
61	44,36	0,18	23,02	0,56	0,00	7,53	0,36	19,87	4,96	0,19	101,03
62	41,64	0,25	21,98	3,22	0,00	8,46	0,32	19,00	5,21	0,00	100,08
63	43,42	0,36	21,28	2,72	0,00	7,95	0,22	20,01	4,80	0,14	100,90
64	42,35	0,06	20,57	4,16	0,00	6,95	0,35	18,54	5,86	0,11	98,95
65	41,89	0,11	20,91	2,70	0,00	7,36	0,33	19,51	5,69	0,03	98,53
66	43,37	0,11	21,76	2,51	0,00	9,38	0,42	19,17	4,55	0,06	101,33
67	42,50	0,16	20,13	4,84	0,00	6,68	0,37	19,14	6,06	0,17	100,05
68	43,18	0,12	21,31	4,36	0,00	7,09	0,38	18,56	6,11	0,00	101,11
69	42,51	0,08	18,95	5,21	0,00	7,00	0,30	18,70	5,70	0,11	98,56
70	42,90	0,16	22,07	2,56	0,00	6,95	0,38	18,91	5,48	0,03	99,44
71	42,98	0,34	21,27	2,37	0,00	7,74	0,45	18,94	4,85	0,19	99,13
72	42,67	0,06	23,75	0,40	0,00	9,49	0,49	18,38	4,45	0,00	99,69
73	42,91	0,25	22,44	1,42	0,00	8,81	0,39	19,44	4,24	0,08	99,98
74	40,93	0,15	18,89	7,32	0,00	7,26	0,35	17,95	7,17	0,05	100,07
75	41,04	0,11	18,72	7,02	0,00	6,77	0,23	18,43	6,96	0,02	99,30
76	41,14	0,15	19,64	6,12	0,00	7,71	0,44	19,21	5,67	0,06	100,14
77	42,01	0,10	22,27	2,61	0,00	6,77	0,22	20,06	5,62	0,03	99,69
78	40,87	0,03	18,02	8,18	0,00	6,77	0,39	17,38	7,83	0,04	99,51
79	41,89	0,36	21,81	2,52	0,58	8,06	0,37	20,32	4,35	0,04	100,30
80	41,77	0,28	22,76	1,67	0,00	7,94	0,34	20,09	4,24	0,05	99,14
81	41,78	0,41	22,09	2,34	0,00	8,79	0,38	19,81	4,12	0,07	99,79
82	40,56	0,21	19,64	6,71	0,00	9,17	0,03	17,21	6,98	H. o.	100,51
83	40,83	0,33	20,42	5,33	0,76	6,63	0,51	20,05	5,78	"	100,64
84	42,00	0,27	20,11	3,50	1,55	6,91	0,54	19,63	5,84	"	100,35
85	40,97	0,15	21,94	2,89	1,37	7,08	0,72	20,79	4,46	"	100,37
86	41,38	0,00	21,52	2,73	1,38	8,48	0,42	19,57	5,09	"	100,57
87	40,36	0,00	22,01	2,34	1,68	6,96	0,69	20,27	4,86	"	99,17
88	40,83	0,42	22,33	2,04	0,85	7,94	0,61	19,65	5,11	"	99,78
89	40,59	0,60	23,05	1,78	0,71	8,25	0,51	20,28	4,33	"	100,10
90	41,12	0,09	22,39	1,61	0,57	9,01	0,93	19,14	4,45	"	99,31

Нижнечетвертичные флювиогляциальные отложения

91	42,04	0,14	20,47	4,02	0,72	6,67	0,37	20,16	5,42	"	100,01
92	42,27	0,30	20,93	3,50	0,51	7,56	0,39	20,07	4,85	"	100,38
93	42,84	0,31	22,01	2,83	0,23	6,76	0,30	21,18	4,84	"	101,30
94	42,47	0,32	21,98	2,83	0,00	6,70	0,24	21,02	4,82	"	100,38
95	41,83	0,51	21,69	2,62	0,00	8,59	0,44	19,43	4,91	"	100,02
96	42,37	0,13	22,45	2,57	0,00	8,68	0,48	19,32	4,77	"	100,77
97	42,38	0,20	22,45	2,49	0,00	7,29	0,35	19,85	5,45	"	100,46
98	42,49	0,26	21,77	2,43	0,09	8,03	0,35	19,56	4,51	"	99,49
99	42,15	0,31	22,05	2,24	0,17	8,77	0,43	19,83	4,49	"	100,44
100	42,67	0,41	22,11	2,18	0,25	8,15	0,43	20,26	4,34	"	100,80
101	42,14	0,25	22,68	2,10	0,00	7,87	0,44	19,48	4,94	"	99,90
102	42,12	0,16	22,78	1,95	0,00	9,28	0,45	19,66	4,68	"	101,08
103	42,35	0,52	22,31	1,87	0,29	8,16	0,37	20,58	4,61	"	101,06

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
104	41,92	0,53	22,01	1,79	0,00	9,07	0,33	19,38	4,11	Н. о.	99,14
105	42,48	0,26	22,74	1,70	0,11	8,01	0,36	20,52	4,81	"	100,99
106	42,86	0,32	23,07	1,64	0,00	8,33	0,38	19,26	4,80	"	100,66
107	42,10	0,21	22,92	1,64	0,00	9,37	0,46	19,59	4,71	"	101,00
108	42,57	0,41	22,57	1,64	0,05	8,74	0,40	19,74	4,49	"	100,61
109	41,93	0,30	22,60	1,59	0,00	8,37	0,36	19,95	4,66	"	99,76
110	42,56	0,39	22,50	1,58	0,14	8,66	0,32	19,79	4,43	"	100,37
111	41,61	0,21	22,34	1,50	0,45	8,55	0,38	20,04	4,70	"	99,78
112	42,31	0,52	22,55	1,40	0,43	8,70	0,33	20,23	4,50	"	100,97
113	41,76	0,35	22,71	1,33	0,16	7,37	0,30	20,95	4,62	"	99,55
<i>Верхнемеловые отложения</i>											
114	42,34	0,27	19,99	4,90	0,45	6,95	0,33	19,65	5,82	"	100,70
115	42,21	0,23	21,47	3,54	0,00	8,13	0,42	19,71	5,25	"	100,96
116	42,11	0,46	21,16	3,50	0,12	7,66	0,31	20,27	4,93	"	100,52
117	42,37	0,13	21,73	3,29	0,00	8,01	0,42	19,95	4,77	"	100,67
118	42,34	0,27	21,52	3,03	0,37	7,61	0,33	20,64	4,60	"	100,71
119	42,44	0,25	22,31	2,21	0,18	8,55	0,36	20,05	4,74	"	101,09
120	42,05	0,20	23,01	1,65	0,00	9,44	0,39	19,75	4,17	"	100,66
121	42,65	0,30	23,15	1,61	0,00	8,25	0,35	20,61	4,75	"	101,67
122	42,37	0,33	21,91	2,27	0,70	7,56	0,39	20,92	4,55	"	101,00
123	42,75	0,46	22,29	1,72	0,98	7,64	0,31	21,37	4,39	"	101,91
124	43,09	0,31	23,70	0,33	0,32	7,70	0,28	20,73	4,65	"	101,11

П р и м е ч а н и е. Н. о. — не определяли.

N o t e. N. o. — no determined.

состав около 300 зерен. Представительные анализы их приведены в табл. 1. Результаты всех имеющихся анализов вынесены на диаграммы Cr_2O_3 — CaO (рис. 10). Сравнение последних показывает, что почти все изученные пиропы попали в поле пиропов лерцолитового типа и лишь небольшая часть их — в поле пиропов верлитового типа. Полностью отсутствуют пиропы дунитового и гарцбургитового парагенезисов. Пиропы однотипны не только по окраске, но и по химическому составу. Среди них преобладают низко- и умереннохромистые разновидности, содержание Cr_2O_3 в которых, как правило, не превышает 5 %, а CaO составляет 4,0—5,5 %. Характерно, что в лерцолитовую область диаграммы попали пиропы из меловых и четвертичных отложений не только из верховья р. Днестр, но и ее правых притоков. Пиропового компонента в них 70—75 мол. %, альмандинового — 15—20, гроссулярового — 1—9, уваровитового — 1—10 мол. %. Кноррингитового компонента обычно нет. Такие особенности состава пиропов лерцолитового типа свидетельствуют о том, что они относятся к малоглубинным образованиям. Судя по отсутствию кноррингитового компо-

нента, их кристаллизация происходила в условиях относительно низкого давления. Температура равновесия большинства этих пиропов составляла 800—950 °C и только для небольшой части их — 700—800 °C (оценена по Ni-термометру).

Среди пиропов лерцолитового парагенезиса редко встречаются лиловые разновидности, содержащие 5,0—6,5 % Cr_2O_3 и 5,0—6,0 — CaO . Они обогащены уваровитовым компонентом (до 15 мол. %) и имеют до 5 мол. % кноррингитового компонента. Подобные по составу и оптико-спектроскопическим особенностям пиропы известны в ксенолитах зернистых лерцолитов с низким содержанием клинопироксена из кимберлитов Якутии.

Есть также находки лиловых пиропов с содержанием 4—5 % Cr_2O_3 и 5,5—6,0 — CaO , которые обнаруживают сходство с пиропами из ксенолитов хромшпинелевых перидотитов в кимберлитах.

Значительная часть светло-оранжевых пиропов, попадающих на диаграмме Cr_2O_3 — CaO в низкохромистую область, относятся к вебстеритовому типу, а наименее хромистые из них — к пиропам из клинопироксенитов, из-

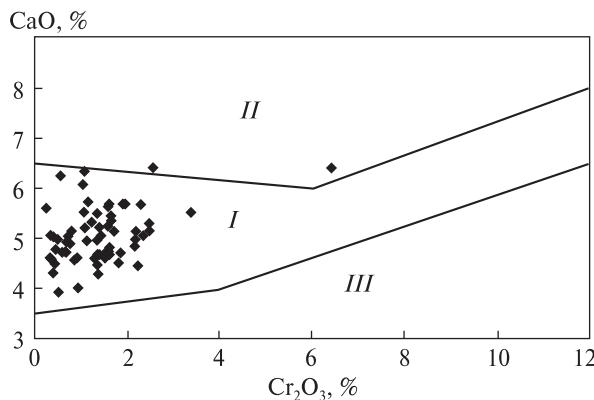


Рис. 11. Диаграмма Cr_2O_3 — CaO для пиропов из интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов среднепалеозойского возраста, вскрытых на современном эрозионном срезе зоны Молданубия Богемского массива (см. табл. 4). Поля пиропов глубинных парагенезисов, по данным [7]: I — лерцолитового, II — верлитового, III — дунит-гарцбургитового

Fig. 11. Diagram Cr_2O_3 — CaO for the pyrope from the middle Paleozoic intrusions of pyrope peridotites and pyroxenites, exposed to modern erosive shear in the Moldanubia terrain of the Bohemian massif (see Table 4). Fields of pyropes from deep-derived assemblages, according to [7]: I — lherzolite, II — wehrelite, III — dunite-harzburgite

вестных в составе расслоенных перидотитовых интрузий Богемского массива.

Пиропы верлитового парагенезиса как бы продолжают тренд собственно лерцолитовых пиропов, но отличаются от последних более высоким содержанием CaO (6,4—7,6 %) и Cr_2O_3 (6,1—8,2), более низким — Al_2O_3 (17,4—18,9) и MgO (17,3—18,8 %). FeO составляет 6,7—8,8 %, Fe_2O_3 обычно отсутствует. Эти пиропы обогащены уваровитовым компонентом (до 20 мол. %) и содержат кноррингитовый компонент (до 10 мол. %).

На рис. 10, d в приведена диаграмма Cr_2O_3 — CaO для пиропов из интрузии перидотитов, вскрытой скв. Т-7 в районе Чешского Среднегорья, и из ксенолитов перидотитов из близко расположенных к ней щелочно-базальтоидных трубок Лингорка и Гранатовый Верх. Аналогичная диаграмма для пиропов из проявлений перидотитов и пироксенитов, ассоциирующих с широко развитыми в зоне Молданубия Богемского массива гранулитами комплекса Гфель (*Gföhl*), приведена на рис. 11. При сравнении этих диаграмм с таковыми для пиропов из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков видно их большое сходство. Особенно это относится к пиропам с содержанием Cr_2O_3 менее 6,0 %.

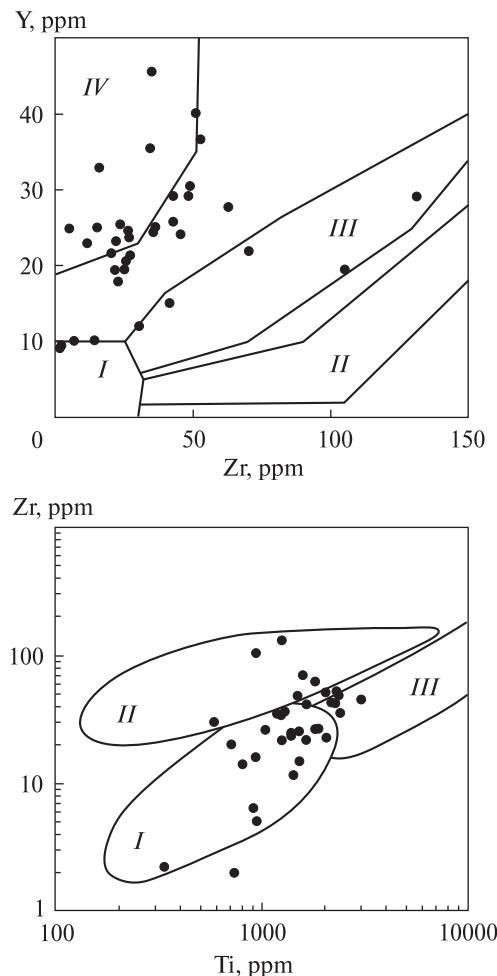


Рис. 12. Диаграммы $\text{Zr} — \text{Y}$ и $\text{Ti} — \text{Zr}$ для пиропов из четвертичного аллювия верховья р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор). Поля пиропов, по данным [23]: I — сильно деплетированных; II — претерпевших низкотемпературный метасоматоз; III — испытавших высокотемпературный метасоматоз; IV — умеренно деплетированных малоглубинных

Fig. 12. Diagrams $\text{Zr} — \text{Y}$ and $\text{Ti} — \text{Zr}$ for pyrope from Quaternary alluvium of the Dniester upper reaches (Stary Sambor vil.). Fields of pyrope according to [23]: I — strongly depleted pyrope fields; II — have undergone low-temperature metasomatism; III — have undergone high-temperature metasomatism; IV — moderately depleted low depth pyrope fields

Геохимические особенности пиропов. В 35 зернах низко- и умереннохромистых пиропов (Cr_2O_3 — 1,1—6,3 %) из четвертичного аллювия верховьев р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор) методом *LA-ICP MS* определены такие элементы-примеси, ppm: Ti — 335—3057; V — 93—300; Sc — 73—235; Ni — 11,1—60,2; Co — 23,3—36,9; Zr — 2,2—131,4; Hf — 0,05—2,2; Ga — 3,1—8,6; Y — 9,2—45,6; Sr — 0,06—1,38; Nb — 0,02—0,55; РЭ — 5,9—212,3 (табл. 2). Эти данные свиде-

тельствуют о том, что пиропы неоднородны в геохимическом отношении.

Отчетливо обособляются две их группы: деплелированные и в разной степени обогащенные редкими и редкоземельными элементами.

Для *деплелированных пиропов* (их менее 10 % от изученных) характерно повышенное содержание Cr_2O_3 (2,9–3,9 %) и CaO (5,2–5,8 %) и низкое содержание, ppm: Y (9,2–10,1), Zr (2,0–14,0), РЗЭ (5,9–8,9) и Ti (335–907). На диаграммах Y – Zr и Zr – Ti они попадают в

поля пиропов из сильно деплелированных перидотитов (рис. 12). Нормированное по хондриту распределение РЗЭ показывает, что в этих пиропах средние и тяжелые лантаноиды резко преобладают над легкими. Спектры в области средних и тяжелых РЗЭ почти одинаковы по конфигурации. Некоторые различия их наблюдаются по распределению легких лантаноидов, особенно Nd, Pr, Sm и Eu.

Деплелированные пиропы обогащены такими когерентными элементами, как Ni (34–

Таблица 2. Содержание элементов-примесей в пиропах из четвертичного аллювия верховья р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор)

Table 2. The content of trace elements in pyropes from Quaternary alluvium of the Dniester upper reaches (Stary Sambor vil.)

Номер ан.	Sc	Ti	V	Co	Ni	Ga	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd
1	111	586	168	33,8	14,4	6,7	0,10	12,1	30,4	0,08	0,013	0,10	0,05	0,62
2	106	2056	158	32,4	32,2	6,5	0,63	17,9	22,6	0,16	0,042	0,23	0,05	0,53
3	92	1493	116	33,0	25,8	4,9	0,26	29,2	48,3	0,08	0,047	0,36	0,15	1,80
4	115	1415	136	32,0	43,6	4,6	0,08	22,9	11,7	0,15	0,020	0,07	0,03	0,38
5	80	1255	104	33,8	14,8	6,2	0,10	19,4	21,8	0,02	0,014	0,04	0,03	0,21
6	91	2301	115	35,1	21,3	4,9	0,20	36,7	52,8	0,03	0,017	0,10	0,05	0,63
7	126	1183	95	36,9	24,9	5,2	0,11	45,6	35,0	0,04	0,017	0,05	0,05	0,40
8	73	1519	111	33,9	17,8	7,6	1,21	20,6	25,6	0,49	0,840	3,20	0,25	1,15
9	99	1241	95	35,8	15,8	4,8	0,13	35,5	34,2	0,03	0,013	0,08	0,04	0,44
10	94	2042	105	33,2	15,6	5,1	0,18	40,1	51,1	0,05	0,020	0,34	0,05	0,39
11	96	716	117	34,0	13,9	8,2	0,13	21,7	20,2	0,05	0,020	0,70	0,07	0,73
12	91	2284	122	35,1	26,5	5,9	0,18	29,2	42,8	0,03	0,017	0,09	0,04	0,62
13	81	1655	126	35,8	18,7	7,7	0,06	23,3	22,0	0,03	0,014	0,03	0,02	0,20
14	103	1887	146	34,1	28,1	5,2	0,14	21,4	26,9	0,12	0,018	0,09	0,07	0,56
15	110	808	180	35,7	36,1	5,6	0,17	10,1	14,1	0,16	0,037	0,40	0,17	1,44
16	97	1828	159	35,9	25,1	6,7	0,12	23,7	26,7	0,04	0,015	0,05	0,03	0,41
17	97	3057	186	36,5	31,5	7,6	0,39	24,2	45,4	0,10	0,114	0,47	0,10	1,02
18	100	1531	149	35,8	14,5	6,7	0,22	25,0	15,0	0,07	0,770	0,21	0,05	0,51
19	108	943	106	33,7	20,0	4,4	0,11	24,9	5,1	0,11	0,035	0,23	0,06	0,36
20	88	2372	120	35,2	19,7	5,3	0,28	30,5	48,9	0,26	0,030	0,11	0,03	0,49
21	106	1590	144	35,1	21,2	6,5	0,23	22,0	70,2	0,14	0,015	0,17	0,07	0,81
22	133	1390	152	31,2	28,2	4,6	0,09	19,6	24,9	0,08	0,015	0,17	0,03	0,52
23	186	1038	148	29,8	24,8	3,3	0,38	24,7	26,3	0,15	0,070	0,75	0,29	3,20
24	196	1644	259	30,7	35,7	4,8	0,53	15,1	41,7	0,12	0,042	0,70	0,44	4,80
25	110	2173	157	33,8	27,6	6,1	0,10	25,8	42,8	0,04	0,018	0,07	0,05	0,59
26	143	335	145	32,0	34,3	3,4	0,52	9,5	2,2	0,21	0,054	0,23	0,04	0,18
27	126	736	241	34,4	42,0	6,1	0,15	9,2	2,0	0,16	0,038	0,20	0,05	0,26
28	107	1245	127	23,3	11,1	5,9	0,27	29,1	131,4	0,08	0,031	0,18	0,11	1,80
29	124	1811	141	31,0	38,5	4,2	0,22	27,8	63,0	0,14	0,030	0,22	0,12	1,21
30	138	907	300	33,4	34,2	8,6	0,08	10,1	6,5	0,11	0,026	0,21	0,07	0,40
31	104	2416	143	32,5	28,4	6,1	0,28	24,5	35,7	0,07	0,034	0,22	0,05	0,81
32	235	937	162	36,0	60,2	3,6	1,38	19,6	105,3	0,55	0,690	1,55	1,38	190,90
33	91	1389	110	37,4	20,0	6,5	0,16	25,4	23,9	0,06	0,020	0,23	0,08	0,72
34	124	932	97	32,2	36,3	3,1	0,20	32,9	16,2	0,09	0,018	0,17	0,05	0,50
35	86	1298	92	33,3	19,3	5,6	0,20	25,1	36,3	0,05	0,022	0,25	0,10	0,96

При мечани е. Номера анализов соответствуют номерам в табл. 1.

Note. Analysis numbers are from Table 1.

42 ppm), Co (32–46), Sc (110–143), V (145–300 ppm). Между содержанием V и Sc корреляция отсутствует. Согласно данным Ni-термометра, деплелированные пиропы находились в равновесии с оливином в материнских породах при температуре 960–1000 °C.

Обогащенные несовместимыми элементами пиропы разделены нами на две подгруппы: умеренно- и высокообогащенные.

В пиропах первой подгруппы содержание несовместимых элементов варьирует в пределах,

ppm: Y — от 12–15 до 40–45; Zr — от 11–15 до 50–53; Ti — от 550–700 до 2000–2400; РЗЭ — от 4–8 до 20–35. Причем между значениями содержания Y и РЗЭ, Zr и РЗЭ наблюдается прямая зависимость, тогда как между значениями содержания Ti и РЗЭ она проявляется слабо.

На диаграмме Ti — Zr эти пиропы попадают преимущественно в правую часть поля пиропов из сильно деплелированных перидотитов, а на диаграмме Zr — Y — в поле пиропов из умеренно деплелированных низкотемпературных перидотитов и частично вблизи него (рис. 12). Спектры распределения РЗЭ по конфигурации в большинстве своем однотипны и подобны таковым для пиропов из ксенолитов равномернозернистых лерцолитов в кимберлитах. По сравнению с сильно деплелированными пиропами, эти больше обогащены средними и тяжелыми РЗЭ и имеют более дифференцированное распределение легких лантаноидов. В отдельных пиропах наблюдалось значительное увеличение содержания легких РЗЭ, а также наличие Sr и Nb. На диаграмме Zr — Y они занимают промежуточное положение между полями пиропов с признаками высокотемпературного метасоматоза и пиропов из низкотемпературных умеренно деплелированных перидотитов.

В пиропах первой подгруппы когерентные элементы содержатся в целом в меньшем количестве, чем в сильно деплелированных пиропах, ppm: V — 95–185; Sc — 70–130; Ni — 14–43; Co — 23–27. Судя по содержанию Ni, пиропы этой подгруппы кристаллизовались в широком интервале значений температуры — от 750 до 1025 °C. Между температурой образования пиропов и содержанием в них несовместимых элементов корреляция отсутствует. Вместе с тем отчетливо проявлена обратная зависимость между температурой равновесия пиропов и содержанием в них FeO, заметна тенденция увеличения MgO и Cr₂O₃ в пиропах с повышением температуры их образования. Это позволяет считать пиропы продуктом разноглубинного фракционирования магмы ультраосновного состава при постепенном снижении PT параметров. Материнские породы пиропов, представленные в основном малоглубинными лерцолитами и, в меньшей мере, пироксенитами, были несколько обогащены несовместимыми элементами в результате наложенного низкотемпературного глубинного метасоматоза.

Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
0,69	0,25	1,26	1,80	0,43	1,38	1,69	0,29
0,61	0,37	1,55	2,80	0,68	2,30	2,50	0,41
1,27	0,41	2,40	4,20	1,11	3,60	3,90	0,64
0,61	0,31	1,58	3,50	0,89	2,70	2,80	0,45
0,49	0,32	1,72	3,10	0,76	2,30	2,40	0,35
0,88	0,47	2,70	5,60	1,40	4,70	5,10	0,93
0,66	0,38	2,40	6,00	1,75	6,20	7,70	1,28
0,67	0,32	1,61	3,30	0,79	2,50	2,40	0,40
0,64	0,40	2,40	5,10	1,39	4,00	4,70	0,76
0,75	0,50	2,90	6,10	1,61	4,90	5,20	0,83
0,74	0,38	1,90	3,20	0,82	2,40	2,70	0,43
0,85	0,49	2,30	4,60	1,09	3,30	3,40	0,50
0,40	0,26	1,46	3,40	0,89	2,70	3,20	0,53
0,74	0,39	1,70	3,30	0,73	2,30	2,40	0,37
0,69	0,25	0,82	1,28	0,36	1,33	1,80	0,32
0,57	0,34	1,63	3,30	0,92	2,80	3,10	0,48
0,99	0,53	2,10	3,70	0,92	2,80	3,10	0,48
0,61	0,34	1,80	3,60	0,91	2,80	3,20	0,50
0,41	0,21	1,30	3,70	0,95	3,20	4,10	0,72
0,72	0,46	2,40	4,80	1,16	3,60	3,90	0,64
0,89	0,45	2,20	3,60	0,86	2,50	2,50	0,40
0,59	0,33	1,61	2,90	0,73	2,30	2,50	0,38
1,23	0,31	1,59	3,50	0,93	3,10	3,80	0,69
2,40	0,87	3,00	2,80	0,57	1,70	1,90	0,32
0,88	0,46	2,20	4,20	0,93	2,70	2,90	0,43
0,12	0,06	0,36	0,98	0,35	1,29	1,90	0,37
0,17	0,07	0,55	1,14	0,33	1,15	1,73	0,30
1,90	0,69	3,60	5,10	1,06	3,00	3,20	0,39
1,26	0,51	2,50	4,30	1,06	3,30	3,40	0,63
0,19	0,09	0,52	1,30	0,36	1,30	1,60	0,31
0,94	0,43	2,10	3,70	0,93	3,00	3,10	0,46
3,70	0,40	4,30	3,30	0,70	2,30	2,60	0,54
0,79	0,35	2,10	4,10	0,93	2,90	3,10	0,46
0,62	0,33	2,00	4,50	1,25	4,20	5,10	0,84
0,80	0,34	2,00	3,90	1,00	3,00	3,20	0,47

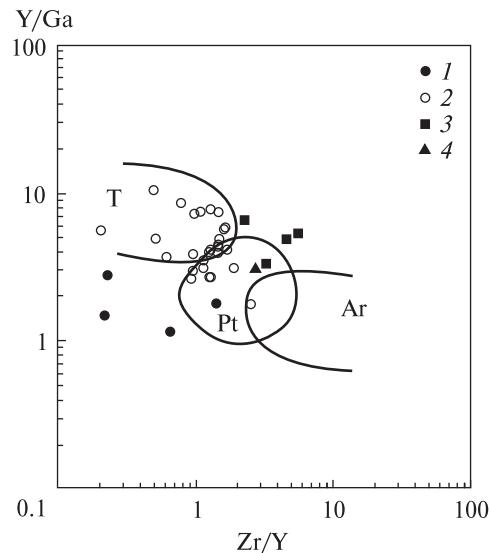


Рис. 13. Диаграмма Zr/Y — Y/Ga для пиропов из четвертичного аллювия верховья р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор). Поля пиропов из архейской (Ar), протерозойской (Pt) и более молодой (<1000 млн лет) литосферной мантии, по данным [17]. Разновидности пиропов: 1 — сильно деплелированные; 2 — умереннообогащенные несовместимыми элементами; 3 — высокообогащенные несовместимыми элементами; 4 — верлитового типа

Fig. 13. Diagram Zr/Y — Y/Ga for pyrope of Quaternary alluvium of the Dniester upper reaches (Stary Sambor vil.). Pyrope field of Archean (Ar), Proterozoic (Pt) and younger (<1000 Ma) lithospheric mantle, according to [17]. Pyrope varieties: 1 — strongly depleted, 2 — moderately enriched in incompatible elements, 3 — highly enriched in incompatible elements, 4 — wehrlite type pyropes

К умереннообогащенным несовместимыми элементами пиропам можно отнести также их разновидности верлитового типа. При сравнительно высоком содержании Cr_2O_3 (6,34 %) и CaO (6,5) и низком MgO (18,1), Al_2O_3 (18) и FeO (7,5 %) они в повышенном количестве содержат такие несовместимые элементы, как Ti (1644 ppm), Zr (41,7), РЗЭ (19,5), Y (15 ppm). Спектр распределения РЗЭ в этих пиропах близок таковому некоторых высокообогащенных несовместимыми элементами пиропов.

В пиропах верлитового типа установлено повышенное содержание когерентных элементов, ppm: V — 259; Sc — 196; Ni — 35,7; Co — 30,7. Температура образования их около 960 °C, т. е. близка к таковой для наиболее деплелированных пиропов. На диаграммах $\text{Ti} = \text{V}$, $\text{Y} = \text{V}$, $\text{Y} = \text{Sc}$, $T_{\text{Ni}} = \text{MgO}$, $T_{\text{Ni}} = \text{Cr}_2\text{O}_3$, $T_{\text{Ni}} = \text{Zr}$ и $T_{\text{Ni}} = \text{РЗЭ}$ они располагаются обособленно от других разновидностей пиропов и только на диаграмме $T_{\text{Ni}} = \text{FeO}$ ложатся на об-

щий тренд. Отмеченные геохимические особенности пиропов верлитового типа обусловлены, с одной стороны, высоким содержанием оливина и клинопироксена в их материнской породе, с другой — воздействием на эту породу высокотемпературного глубинного метасоматоза.

Пиропы второй подгруппы встречаются редко. От других разновидностей их отличает наиболее высокое содержание Zr (63–131 ppm). На диаграмме Y — Zr эти пиропы попадают в поле пиропов, испытавших высокотемпературный метасоматоз. Вместе с тем они имеют разный первичный состав и температуру образования.

Один из этих пиропов (Cr_2O_3 — 3,9, CaO — 6,1 %) оказался значительно обогащенным РЗЭ (212 ppm) и Zr (105). В нем установлена аномально высокая концентрация легких РЗЭ (198,2 ppm), особенно Nd (190,9), и обычное для пиропов этого района содержание средних и тяжелых РЗЭ. На спектре распределения РЗЭ отчетливо проявлены положительная неодимовая и отрицательная европиевая аномалии. Пиропы с подобным типом распределения РЗЭ известны в девонских кимберлитах Припятского вала и восточной части Приазовского мегаблока Украинского щита. Этот пироп обогащен когерентными элементами, ppm: Sc — 235, V — 162, Ni — 60, Co — 36. Температура образования его составляла 1125 °C. На большинстве использованных нами геохимических диаграмм он занимает обособленное положение.

Второй пироп представлен разновидностью умеренной хромистости (Cr_2O_3 — 3,68 %) и кальциевости (CaO — 5,0) и повышенной железистости (FeO — 10,2 %). Он обогащен Zr (131 ppm) и в умеренном количестве содержит Ti, Y и РЗЭ. Спектр распределения РЗЭ подобен таковым для других пиропов с повышенной концентрацией легких лантаноидов. Этот пироп сильно деплелирован Ni (11 ppm) и Co (23) и несколько обогащен Sc и V. Температура образования его не превышала 700 °C (оценена по Ni-термометру).

Третий пироп, представленный умереннохромистой (Cr_2O_3 — 3,20 %) и умереннокальциевой (CaO — 4,8) разновидностью, имеет повышенное содержание Zr (70 ppm) и Ti (1590) при умеренном Y и РЗЭ. Примесь когерентных элементов в нем составляет, ppm: V — 144, Sc — 106, Ni — 21, Co — 35. Пироп образовался при температуре около 815 °C.

Четвертый пироп отличается от третьего более высокой хромистостью и кальциевостью ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3,70$, $\text{CaO} = 5,7 \%$) и более низкой железистостью ($\text{FeO} = 6,9$ против $8,9 \%$). Температура равновесия его около 985°C .

Таким образом, геохимические исследования пиропов из четвертичного аллювия верхнего течения р. Днестр показали, что их обогащение несовместимыми редкими и редкоземельными элементами не зависит от первичного состава и PT условий образования, а обусловлено влиянием наложенного глубинного метасоматоза.

Наиболее деплелированные Y (9–15 ppm) и обогащенные Zr (60–131) пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр на диаграмме $\text{Zr/Y} - \text{Y/Ga}$ (рис. 13) попадают в поле пиропов из перидотитов палеопротерозойской мантии, а умереннообогащенные Y (20–40 ppm) и Zr (20–60) их разновидности — в поле пиропов из мантийных перидотитов неопротерозойского и фанерозойского возраста. Пиропы из мантийных перидотитов архейского возраста не установлены.

Минеральные включения в изученных пиропах распространены мало. Чаще всего их находили в низкохромистых пиропах светло-красного цвета. Некоторые удалось вскрыть и проанализировать. В результате были иденти-

фицированы включения пикроильменита, клинопироксена и амфибола (табл. 3).

Пикроильменит образует игольчатые кристаллы черного цвета длиной до нескольких десятков микрон. В одном из пиропов с ним ассоциирует клинопироксен. Пикроильменит имеет высокое содержание TiO_2 (57,5–58,7 %), MgO (14,8–16,3) и гейкилитового компонента ($\text{MgTiO}_3 = 50$ –52). Содержание FeO составляет 20,7–25,8 %. В небольшом количестве установлены Cr_2O_3 , Al_2O_3 и MnO . Высокая магнезиальность пикроильменита и отсутствие в нем примеси Fe_2O_3 позволяют предполагать, что он образовался при высокой температуре и низкой фугитивности кислорода. По морфологии кристаллов и химическому составу этот пикроильменит имеет сходство с включениями пикроильменита в пиропе из перидотита интрузии Бечвары (Богемский массив) [39].

Клинопироксен найден в низкохромистом пиропе ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1,4 \%$) совместно с пикроильменитом, значительно обогащенным TiO_2 и MgO . Он представлен высоконатриевой разновидностью ($\text{Na}_2\text{O} = 16 \%$), соответствующей по составу жадеиту с небольшой примесью чермакитового и юриитового компонентов. Для него характерно высокое содержание Al_2O_3 (32,6 %) и низкое — CaO , MgO , FeO , Cr_2O_3 и TiO_2 . Алюминий находится в четверной и

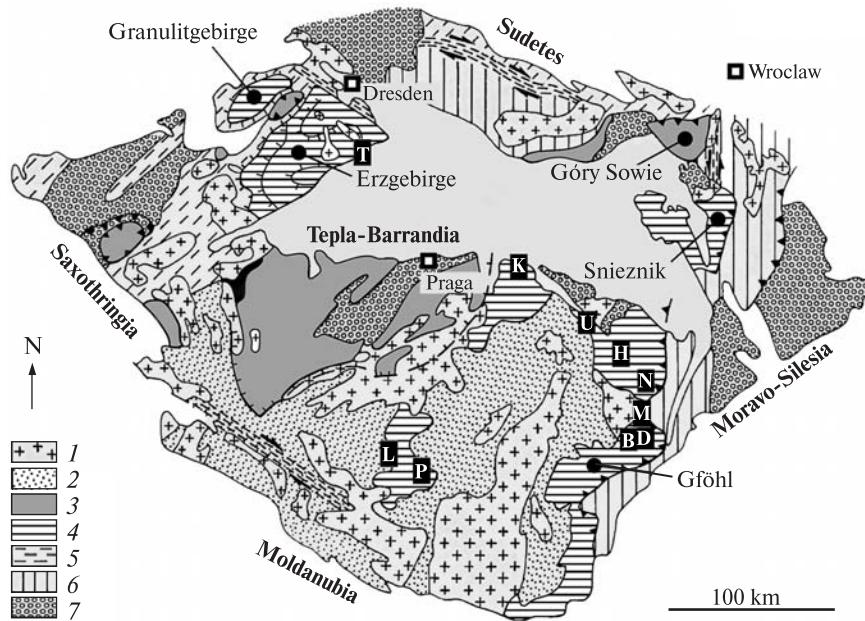
Таблица 3. Состав пиропов из четвертичного аллювия р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор) и включений в них пикроильменита, паргасита и жадеита

Table 3. Pyrope composition from Quaternary alluvium of the Dniester riv. (Stary Sambor vil.) and inclusions of picroilmenite, pargasite and jadeite in pyropes

Компонент	1		2		3			4	5
	Красный пироп	Паргасит	Оранжево-красный пироп	Пикроильменит	Красный пироп	Пикроильменит	Жадеит	Паргасит	
SiO_2	41,94	45,40	41,76	1,09	43,05	0,10	49,22	43,22	43,99
TiO_2	0,36	1,22	0,32	57,52	0,13	58,01	0,21	0,67	0,84
Al_2O_3	21,46	14,23	22,74	0,50	22,09	0,68	32,65	15,80	17,12
Cr_2O_3	1,63	1,54	0,97	0,77	1,44	0,20	0,14	1,73	0,97
FeO	8,59	2,43	7,75	20,74	7,75	25,13	0,34	2,07	1,98
MnO	0,29	0,03	0,27	0,15	0,32	0,21	—	0,08	0,02
MgO	20,55	19,57	21,09	16,29	19,94	15,24	0,24	18,07	17,82
CaO	4,78	12,42	4,65	0,27	4,96	0,13	0,59	10,99	10,45
Na_2O	—	3,06	—	—	—	—	16,00	3,77	4,50
K_2O	—	0,40	—	—	—	—	0,18	0,55	0,56
<i>Сумма</i>	99,61	100,21	99,59	97,32	99,70	99,73	99,58	96,95	98,25

Примечание. 4–5 — включения паргасита в пиропах из интрузии перидотитов, вскрытых скв. Т-7 вблизи трубы щелочных базальтов Лингорка [38].

Note. 4–5 — pargasite inclusions in pyropes from the intrusion of peridotites of open borehole T-7 near the pipe of Lingorka alkaline basalts [38].



ями низкотемпературных-высокобарных пород; 6 — среднетемпературные метаморфические образования Судет и Мораво-Силезии; 7 — верхнепротерозойские и нижнекарбоновые осадочные породы. Проявления пироповых перидотитов и пироксенитов: *T* — интрузия, вскрытая скв. Т-7 в районе Чешского Среднегорья; *K* — Кутна Гора, Бечвары, Ратбор, Хотеборж, Ровхован; *U* — Угров; *H* — Горни Боры, Склене; *N* — Ничов; *M* — Могельно; *D* — Нови Дворы; *B* — Бискупице; *P* — Плезовице; *L* — Либин [19]; Совы горы [15]

Fig. 14. Location scheme of the Middle Paleozoic intrusions and occurrences of pyrope peridotites and pyroxenites age within the Bohemian Massif (by [32] somewhat amended): 1 — Variscidian granitoids (340—280 Ma); 2 — monotonous and variscian groups with Mt-HP rocks; 3 — complex with MT-HP rocks (400—370 Ma); 4 — complex with MT to HP and HP to UHP rocks (340 Ma); 5 — low temperature formations of the Saxothuringia and Sudetes, including LT-HP rocks; 6 — medium temperature metamorphic formations of the Sudetes and Moravo Silesia; 7 — Upper Proterozoic to Lower Carboniferous sedimentary rocks. Occurrences of pyrope peridotites and pyroxenites: *T* — intrusion exposed by borehole T-7 in the Czech central area; *K* — Kutna Hora, Bechvary, Ratbor, Chotěboř, Rovhovan; *U* — Ugrov; *H* — Horni Bory, Sklene; *N* — Nichov; *M* — Mohelno; *D* — Nové Dvory; *B* — Biskupice; *P* — Plezovitse; *L* — Libin [19]; Gory Sowie [15]

шестерной координациях, причем Al_{VI} преобладает над Al_{IV} (соответственно, 1,03 и 0,30 ф. ед.). Это, а также наличие K_2O в жадените указывают на высокобарические и высокотемпературные условия его кристаллизации. Включения подобного по составу клинопироксена в парагенезисе с высокомагнезиальным ($\text{MgO} = 15,4\%$) и высокотитанистым ($\text{TiO}_2 = 58,7$) пикроильменитом известны в низкохромистом пиропе из четвертичных отложений Новоград-Волынского блока Украинского щита [10].

Амфибол в виде изометричного включения микронного размера выявлен в низкохромистом пиропе ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1,6\%$) оранжево-красного цвета. Он имеет высокую магнезиальность ($\text{mg} = 0,93$), повышенные кальциевость, глиноземистость и щелочность ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 3,5\%$). Содержание Cr_2O_3 составляет 1,5, $\text{TiO}_2 = 1,2\%$. Алюминий находится преимущественно в четверной координации: $\text{Al}_{\text{IV}} =$

= 1,49, $\text{Al}_{\text{VI}} = 0,91$ ф. ед. На классификационной диаграмме в координатах $\text{Al}_{\text{IV}} - (\text{K} + \text{Na})$ этот амфибол занимает промежуточное положение между эденитом и гастигитом, а на диаграмме в координатах $\text{SiO}_2 - (\text{Mg}/\text{Mg} + \text{Fe})$ попадает в поле паргасита.

Паргаситы близкого состава в виде субовальных включений размером 30—60 мк в ассоциации с хром-алюминиевой шпинелью установлены в умереннохромистых пиропах из перидотитовой интрузии, вскрытой скв. Т-7 в пределах Чешского Среднегорья, и в низкохромистых пиропах из перидотитов интрузии Бечвары (Богемский массив) [39].

Исходя из состава пиропов и включенных в них пикроильменита, жадеита и паргасита, выявленных в четвертичном аллювии верховья р. Днестр (окрестности п.г.т. Старый Самбор), можно заключить, что они образовались в верхней мантии на сравнительно небольшой

Рис. 14. Схема расположения интрузий и проявлений пироповых перидотитов и пироксенитов среднепалеозойского возраста в пределах Богемского массива (по [32] с дополнениями): 1 — варисцийские гранитоиды (340—280 млн лет); 2 — однотипные и разные группы пород, испытавшие среднетемпературный-высокобарный метаморфизм; 3 — комплекс среднетемпературных-высокобарных метаморфических пород возрастом 400—370 млн лет; 4 — комплекс средне-высокотемпературных и высокоультравысокобарных метаморфитов возрастом 340 млн лет; 5 — низкотемпературные образования Саксотюрингии и Судет с включени-

глубине из малоокисленного высокотемпературного ультраосновного расплава, обогащенного Al, Ca, Na, Cr, Ti и водосодержащими флюидами.

Обсуждение результатов. Проведенные исследования пиропов из разновозрастных терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков показали, что они представлены в основном низко- и умереннохромистыми разновидностями лерцолитового и пироксенитового типов. Пиропы верлитового типа встречаются редко, а дунитового и гарцбургитового — пока не установлены. Все пиропы относятся к верхнемантийным образованиям графит-пироповой фации глубинности. Среди них есть разновидности, деплетированные несовместимыми элементами-примесями и обогащенные ими в разной степени. Наличие последних свидетельствует о том, что их материнские породы испытали влияние глубинного метасоматоза.

Очень актуальным, но не решенным остается вопрос о коренных источниках пиропов. Впервые исследовавшие их М.А. Гневушев, В.А. Ефремова и Я.Р. Пахло [1] считали, что по химическому составу и физическим свойствам они близки к пиропам из алмазоносных кимберлитов и прогнозировали наличие последних в одной из питающих провинций карпатского флиша. Вместе с тем Я.Р. Пахло, В.А. Ефремова, Н.И. Кривоборская, О.И. Кардопольцева в 1957—1958 гг. высказывали предположение, что в мел-палеогеновый флиш пиропы поступали в результате размыва промежуточных коллекторов палеозойского возраста, распространенных в пределах Богемского кристаллического массива и Келецко-Сандомирского кряжа.

Нами получены убедительные доказательства того, что коренными источниками пиропов в мел-палеогеновый флиш бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков были пироповые перидотиты среднепалеозойского возраста, интрузии которых расположены на Богемском кристаллическом массиве (рис. 14).

Наиболее известна среди них расслоенная интрузия пироповых перидотитов, вскрытая скв. Т-7 на территории Чешского Среднегорья (северная часть зоны Саксотюрингия). Истинная мощность ее около 200 м. Она перекрыта осадочными породами верхнего мела. По данным [2—4, 9, 20, 22, 27, 28, 38 и др.], интрузия

сложена порфировидными лерцолитами, среди которых в ее нижней части развиты мало-мощные прослои пироксенитов, в средней и верхней частях — дунитов. Содержание пиропа в лерцолитах колеблется от 3,5 до 10,7, в дунитах — менее 2 %, размер зерен составляет, соответственно, 1—10 и 1—4 мм. Цвет пиропа в лерцолитах красный и оранжево-красный, в дунитах фиолетово-красный, в пироксенитах светло- и розовато-оранжевый. Большинство пиропов имеют низкую хромистость (Cr_2O_3 — 1—4 %) и умеренную кальциевость (CaO — 4—5). Изредка встречаются также пиропы с повышенным и высоким содержанием Cr_2O_3 (4—11,5 %), CaO (5—7,5) и кноррингитового компонента (до 15—20 мол. %). На диаграмме Cr_2O_3 — CaO они попадают в поле пиропов лерцолитового типа (рис. 10, d), а на диаграмме цветности $\lambda_k - p_c$ — в нижнюю часть поля пиропов из катаклазированных порфировых и порфировидных лерцолитов (рис. 8). Некоторые исследователи [3] считают, что дифференциация расплава, исходного для вскрытой скв. Т-7 интрузии, и образование слоев дунитового, лерцолитового и пироксенитового состава началось еще в мантийных условиях и завершилось в земной коре на гипабиссальном уровне. Древнейшие осадочные породы, в которых установлены характерные для этой интрузии пиропы, — это песчаники верхнего карбона [8, 9], что подтверждает ее среднепалеозойский возраст.

Большинство других интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов расположены в пределах зоны Молданубия. Здесь они залегают среди высокобарных и высокотемпературных гранулитов комплекса Гфель возрастом 340 млн лет. Для этих интрузий характерно наличие в пироповых перидотитах тонких, обычно субпараллельных прослоев или линз пироповых пироксенитов. Часто пироповые перидотиты ассоциируют с шпинелевыми перидотитами. К наиболее изученным относятся интрузии Могельно, Нови Дворы, Бискупице, Горни Боры, Кутна Гора, Бечвары, Ратбор, Сувии Горы. Состав пиропов из этих интрузий приведен в табл. 4.

Интрузия Могельно — одна из самых крупных. Длина ее около 4, ширина от 0,3 до 2,0 км. Она сложена шпинелевыми и пироповыми перидотитами дунитового и гарцбургитового состава. По мнению [25], пироповые перидотиты образовались при температуре 1000—1250 °C и

Таблица 4. Химический состав пиропов из интрузий перидотитов и пиroxенитов зоны Молданубия Богемского массива
Table 4. Chemical composition of pyrope peridotites and pyroxenites intrusions in the Moldanubik block of the Bohemian Massif

Номер ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма	Интрузия	Порода, автор
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
1	41,50	0,00	22,30	1,50	8,28	0,29	21,10	4,72	99,70	Nove Dvory	Перидотит [34]
2	41,60	0,00	22,30	1,48	8,68	0,32	20,60	4,68	99,70	" "	"
3	40,34	0,09	21,63	1,03	16,60	1,06	13,43	6,08	100,26	Nove Dvory	Клинопиroxенит [18]
4	40,73	0,10	21,39	1,94	14,69	0,73	15,22	5,70	100,50	" "	"
5	40,00	0,09	21,09	1,62	16,88	1,28	13,67	5,46	100,09	" "	"
6	40,32	0,03	21,36	1,90	14,37	0,73	15,86	5,70	100,27	" "	"
7	40,15	0,07	21,24	2,27	14,97	0,79	15,14	5,68	100,31	" "	"
8	39,91	0,05	21,23	1,64	18,25	0,70	13,20	5,35	100,33	" "	"
9	41,50	0,00	21,80	1,83	7,52	0,28	21,80	4,72	99,50	Mohelno	Перидотит шпин. [34]
10	41,50	0,00	22,20	1,38	7,89	0,34	21,10	4,70	99,10	"	"
11	42,63	0,19	22,57	1,69	7,38	0,29	20,52	5,16	100,43	Mohelno	Перидотит [25]
12	42,25	0,14	22,29	1,56	9,04	0,43	19,59	5,25	100,55	"	"
13	42,32	0,23	22,45	1,61	6,93	0,34	20,94	4,84	99,66	"	"
14	42,15	0,16	22,79	1,33	7,44	0,32	20,41	5,00	99,60	"	"
15	42,17	0,20	22,39	0,83	7,39	0,10	21,22	4,57	98,87	Mohelno	Перидотит [4]
16	41,10	0,22	21,57	0,75	14,87	0,36	15,83	4,92	99,62	Biskupice	Пироксенит [33]
17	41,12	0,15	22,34	0,58	12,96	0,41	17,28	4,73	99,57	"	"
18	41,01	0,13	21,86	0,69	14,32	0,39	16,19	5,05	99,64	"	"
19	40,94	0,21	21,98	0,33	14,64	0,38	16,32	4,61	99,41	"	"
20	40,79	0,20	21,86	0,48	16,34	0,47	15,26	4,98	100,38	"	"
21	40,62	0,19	20,98	1,60	14,59	0,42	15,60	5,69	99,69	"	"
22	42,14	0,05	23,37	0,38	8,96	0,47	19,92	4,55	99,84	Horní Bory	Лерцолит [11]
23	42,09	0,08	23,11	0,45	9,62	0,41	19,33	4,79	99,88	" "	"
24	41,06	0,04	21,37	2,28	11,44	0,75	16,81	5,69	99,44	Horní Bory	Fe-перидотит [11]
25	41,24	0,04	22,72	0,53	13,77	0,49	15,31	6,27	100,37	Horní Bory	Верлит [11]
26	40,91	0,07	20,36	2,55	13,22	0,63	15,17	6,43	99,34	" "	"
27	40,94	0,06	22,12	1,38	14,58	0,45	15,61	5,23	100,37	Horní Bory	Пироксенит [11]
28	41,04	0,09	21,58	1,56	14,81	0,50	14,21	5,65	99,44	" "	"
29	41,43	0,06	22,48	1,06	12,47	0,45	16,00	6,35	100,30	" "	"
30	41,61	0,04	23,04	0,66	12,41	0,58	17,01	4,93	100,28	" "	"
31	41,39	0,05	22,60	0,77	13,84	0,47	16,27	5,16	100,55	" "	"
32	41,62	0,06	22,90	0,63	13,43	0,57	16,85	4,74	100,80	" "	"
33	41,45	0,05	22,21	1,32	13,73	0,50	16,00	5,52	100,78	Horní Bory	Fe-перидотит [11]
34	41,54	0,10	22,34	1,21	13,72	0,57	16,04	5,33	100,85	" "	"
35	42,07	0,05	23,12	0,41	12,90	0,51	17,23	4,52	100,81	" "	"
36	40,15	0,05	21,62	1,07	17,37	0,68	14,21	5,22	100,37	Horní Bory	Клинопиroxенит [18]
37	40,76	0,07	21,92	1,27	13,98	0,45	17,26	4,61	100,32	" "	"
38	41,15	0,02	22,63	0,41	13,37	0,44	17,26	5,02	100,30	" "	"
39	41,02	0,13	21,55	1,34	13,70	0,40	17,13	4,71	99,98	" "	"
40	41,49	0,28	21,91	2,32	10,05	0,41	18,16	5,08	99,70	" "	"
41	42,00	0,62	21,03	2,21	8,22	0,26	21,14	4,46	99,94	Sklene	Перидотит [31]
42	42,48	0,52	22,30	0,91	8,53	0,31	21,50	4,02	100,57	"	"
43	41,27	0,00	22,33	1,12	10,20	0,37	19,67	4,95	99,90	Nihov	Вебстерит [18]
44	40,97	0,00	22,20	1,43	9,86	0,39	19,73	5,08	99,65	"	"
45	42,01	0,15	21,97	2,17	10,39	0,41	18,73	5,15	100,98	Kytina Hora	Клинопиroxенит [18]
46	41,86	0,32	22,59	1,35	10,06	0,53	19,43	4,31	100,45	" "	"
47	42,03	0,14	22,38	1,61	10,09	0,49	19,18	4,70	100,62	" "	"
48	42,22	0,21	22,69	0,66	8,87	2,22	20,40	4,73	102,00	Kytina Hora	Лерцолит [3]
49	41,93	0,19	22,85	0,50	10,90	0,38	19,33	3,94	100,02	Kytina Hora	Лерцолит [3]
50	41,03	0,26	22,06	0,24	13,84	0,34	16,60	5,62	99,99	Kytina Hora	Вебстерит [3]
51	40,77	0,34	21,66	0,33	16,60	0,50	14,72	5,08	100,00	" "	"

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
52	39,93	0,23	21,16	1,14	16,88	0,48	14,44	5,74	100,00	Kytna Hora	Клинопироксенит [3]
53	39,61	0,25	21,29	1,04	17,62	0,61	14,04	5,55	100,01	"	"
54	42,67	0,39	22,30	1,50	7,89	0,26	20,29	4,62	99,92	Ratbor	Перидотит [39]
55	42,34	0,50	21,98	1,49	7,87	0,27	19,97	4,64	99,06	"	"
56	42,49	0,31	20,91	3,37	6,67	0,28	19,87	5,53	99,43	"	"
57	42,36	0,39	21,59	2,14	7,24	0,27	20,03	4,87	98,89	"	"
58	42,66	0,47	21,91	1,58	7,78	0,29	19,81	4,75	99,25	"	"
59	42,56	0,05	22,34	1,57	7,96	0,32	19,65	4,78	99,23	"	"
60	42,38	0,23	22,44	1,33	7,90	0,29	20,02	4,50	99,09	"	"
61	42,32	0,26	21,34	2,45	7,74	0,32	19,26	5,31	99,00	"	"
62	42,44	0,39	21,96	0,90	9,39	0,25	18,92	4,63	98,88	Bečhvary	Перидотит [39]
63	41,65	0,07	18,20	6,42	7,05	0,35	18,88	6,43	99,05	Bečhvary	Лерцолит [4]
64	40,79	0,23	22,68	0,38	11,13	0,31	19,39	4,33	99,24	"	"
65	42,25	0,14	21,63	1,81	9,03	0,21	19,83	4,52	99,42	Chotěboř	Лерцолит [4]
66	41,56	0,01	22,34	2,45	8,80	0,22	19,74	5,17	100,29	Rovchovan	Лерцолит [4]
67	41,97	0,09	21,64	2,16	8,08	0,46	20,43	4,99	99,82	"	"

давлении 18—25 кбар в результате субдукции шпинелевых перидотитов в субокеаническую астеносферную мантию. Зерна пиропа размечом 2—10 мм окружены келифитовыми каймами толщиной до 100 мкм и больше. Они низкохромистые (Cr_2O_3 — 1,3—1,8 %) и умереннокальциевые (CaO — 4,7—5,2), с низким содержанием TiO_2 (0,10—0,25 %). На пироповый компонент приходится более 70 мол. %.

Интузия Нови Дворы представляет собой линзовидное тело длиной 1—2,5 км и мощностью до 15 м. По данным [32], она сложена пироповыми и шпинелевыми перидотитами, а также пироповыми пироксенитами, залегающими среди перидотитов в виде тонких субпараллельных прослоек, в которых пиропы часто образуют ламеллы в клино- и ортопироксенах. По составу они низкохромистые (Cr_2O_3 — 1—2 %) с несколько повышенным содержанием FeO (14,3—16,9), CaO (5,4—6,1) и MnO (0,7—1,2 %). Пироповый компонент составляет 48—62, альмандиновый — 24—35 мол. % Перидотиты этой интузии происходят из субконтинентальной литосферной мантии и не несут признаков влияния субдукционных процессов [18].

Проявления Бечвары, Ратбор и Кутна Гора представлены несколькими небольшими интузиями пироповых перидотитов с тонкими прослоями пироксенитов [4, 18, 39]. Зерна пиропа достигают 3—4 мм. Цвет оранжево-красный, единичных зерен — фиолетово-красный. Содержание Cr_2O_3 в первых не превышает 3—3,5 %, во вторых достигает 6—6,5. Пиропы из пироксенитов более железистые, чем изperi-

дотитов. На пироповый компонент приходится 66—72, на альмандиновый — 13—20 мол. %. Для тех и других характерно высокое содержание центров $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$ при сравнительно низкой концентрации $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ и $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$ [4].

Анализ имеющихся данных и палеогеографических реконструкций [16, 24, 35—37] показывает, что интрузия пироповых перидотитов в районе Чешского Среднегорья была "бронирована" осадочными породами верхнего мела и поэтому не поставляла пиропы в более молодые отложения. В то же время среднепалеозойские интрузии пироповых перидотитов и пироксенитов, развитые в пределах зоны Молданубия, начиная со времени своего образования в течение верхнего палеозоя, мезо- и кайнозоя не были перекрыты осадочным чехлом и могли поставлять пиропы в бассейны седиментации, в том числе расположенные на территории нынешних Украинских Карпат. Поскольку в этих интрузиях пироп является породообразующим минералом и некоторые из интрузий имеют значительные размеры, то именно они служили главными коренными источниками пиропов для флишевых отложений мел-палеогенового возраста, распространенных в бассейне верхнего течения р. Днестр и его правых притоков. Что же касается Мармарошского массива, то среди слагающих его пород нет интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов. Поэтому считать его одним из возможных поставщиков пиропа при формировании мел-палеогенового флиша нет оснований. Не являлись таковыми также щелочно-

базальтоидные трубки Лингорка и Гранатовый Верх, нефелиновые базаниты вулканов Козаков, Лутыния, Дубковичи и др., т. к. они имеют миоценовый возраст [8, 9, 12, 21, 26, 27, 30]. Развитые в юго-западной части Польши многочисленные дайки лампрофиров гипабиссальной и субвулканической фаций, представленные вогезитами, камptonитами, спессартитами, керсантитами и шонкинитами среднепалеозойского возраста (340–300 млн лет), не содержат ксенолитов пироповых перидотитов и пироксенитов [14]. В этой связи они не могут рассматриваться как возможные коренные источники пиропов.

Следует подчеркнуть, что на территории Богемского массива и его северо-восточного обрамления находки пиропов известны в терригенных отложениях верхнего карбона, перми и средней юры [8, 9, 13, 29, 35]. Продукты их размыва и переотложения служили дополнительным источником пиропов при формировании мелового и палеогенового флиша.

Четвертичные аллювиальные отложения р. Днестр и ее правых притоков образовались исключительно из материала местных осадочных пород и прежде всего мел-палеогенового флиша. В них нет пиропов, морфология зерен которых свидетельствовала бы о поступлении непосредственно из коренных источников.

Выводы. 1. Во флише верхнемелового возраста и в четвертичном аллювии бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков преобладают низко- и среднехромистые пиропы лерцолитового и пироксенитового типов. В небольшом количестве идентифицированы пиропы верлитового типа. Все они представляют собой мантийные образования графит-пироповой фации глубинности.

2. По химическому составу и оптико-спектроскопическим свойствам изученные пиропы значительно отличаются от таковых из кимберлитов. Коренными породами подавляющего их большинства были пироповые перидотиты и пироксениты среднепалеозойского возраста, которые известны в пределах Богемского кристаллического массива. Последний был важнейшей областью сноса терригенного материала во время формирования мелового и палеогенового флиша Западных и Восточных Карпат. В четвертичные аллювиальные отложения верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков пироп поступал в основном в результате размыва местных более древних промежу-

точных коллекторов, прежде всего мел-палеогенового флиша.

Авторы выражают благодарность профессору В.Л. Гриффину (Маккури университет, Австралия) за выполнение анализов пиропов методом LA-ICP MS).

ЛИТЕРАТУРА

- Гневущев М.А., Ефремова В.А., Пахло Я.Р. Находки пиропа в верховьях Днестра // Материалы по изучению алмазов и алмазоносных районов СССР. — Л., 1960. — Вып. 40. — С. 15–20.
- Кралова М. Пиропы из гранато-пироксеновых перидотитов Чешского Среднегорья // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1965. — № 10. — С. 102–109.
- Маракушев А.А., Бобров А.В. Генетические типы алмазоносных горных пород // Геология алмазов — настоящее и будущее. — Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2005. — С. 528–541.
- Мацюк С.С., Вишневский А.А., Платонов А.Н., Харьков А.Д. Особенности состава и оптико-спектральные характеристики гранатов перидотит-пироксенитовых интрузий Чешского массива // Минерал. журн. — 1987. — 9, № 3. — С. 15–27.
- Мацюк С.С., Зинчук Н.Н. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. — М. : Недра, 2001. — 428 с.
- Мацюк С.С., Платонов А.Н., Хоменко В.М. Оптические спектры и окраска мантийных минералов в кимберлитах. — Киев : Наук. думка, 1985. — 246 с.
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1974. — 264 с.
- Соболев Н.В., Харьков А.Д., Похиленко Н.П. Кимберлиты, лампроиты и проблема состава верхней мантии // Геология и геофизика. — 1986. — № 7. — С. 18–28.
- Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Геологогенетические основы шлихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений. — М. : Недра, 1955. — 348 с.
- Цымбал Ю.С. Включения пикроильменита и ассоциирующих с ним минералов в пиропах из терригенных отложений западной части Украинского щита // Минерал. журн. — 2007. — 29, № 1. — С. 67–73.
- Ackerman L., Jelínek E., Medaris L.G.Jr., Ježek J., Siebel W., Strnad L. Geochemistry of Fe-rich peridotites and associated pyroxenites from Horní Bory, Bohemian Massif: Insights into subduction-related melt–rock reactions // Chem. Geol. — 2009. — 259. — P. 152–167.
- Ackerman L., Špaček P., Medaris L.G.Jr., Hegner E., Svojka M., Ulrych Jr. Geochemistry and petrology of pyroxenite xenoliths from Cenozoic alkaline basalts, Bohemian Massif // J. Geosci. — 2012. — 57. — P. 199–219.
- Aubrecht R., Meres S., Gradzinski M., Sykora M. Provenance of detritic garnets in the middle Jurassic

- lastic sediments of the Cracow region // Mineralogia Polonica. Spec. Pap. — 2007. — **31**. — P. 47—52.
14. Awankiewicz M. Late Palaeozoic lamprophyres and associated mafic subvolcanic rocks of the Sudetes (SW Poland): petrology, geochemistry and petrogenesis // Geologia Sudetica. — 2007. — **39**. — P. 11—97.
 15. Bakun-Czubarow N. Mineral chemistry of garnet lherzolites from the Sudetes, southwest Poland // Carnegie Institution of Washington Yearbook. — 1983. — **82**. — P. 326—343.
 16. Biernacka J., Józefiak M. The Eastern Sudetic Island in the Early-to-Middle Turonian: evidence from heavy minerals in the Jerzmanice sandstones, SW Poland // Acta Geologica Polonica. — 2009. — **59**, No. 4. — P. 545—565.
 17. Boyd F.R., Gurney J.J. Diamonds and the African Lithosphere // Science. — 1986. — **232**. — P. 472—477.
 18. Faryad S.W., Dolejš D., Machek M. Garnet exsolution in pyroxene from clinopyroxenites in the Moldanubian zone: constraining the early pre-convergence history of ultramafic rocks in the Variscan orogen // J. Metamorphic Geol. — 2009. — **27**. — P. 655—671.
 19. Faryad S.W., Franěk, J., Vrána S. Garnet Peridotites and Pyroxenites, Quarry Pod Libním // Geoline. — 2011. — **23**. — P. 92—93.
 20. Fiala J. Pyrope of the some garnet peridotites of the Czech Massif // Kristallinikum. — 1965. — **3**, No 3. — P. 55—74.
 21. Fiala J., Kopecký L. A genetic study of pyrope and other garnets in the Tertiary volcanic breccia at the Velký vrch and Malý vrch hills near Třtěno // Věst. Ústř. Úst. geol. — 1964. — **39**. — P. 267—272 (in Czech).
 22. Fiala J., Paděra K. The chemistry of the minerals of the pyrope dunite from borehole T-7 near Staré (Bohemia) // Tschermaks Min. Petr. Mitt. — 1977. — **24**. — P. 205—219.
 23. Griffin W.L., Ryan C.G. Trace elements in indicator minerals: area selection and target evaluation in diamond exploration // J. Geochem. Explor. — 1995. — **53**. — P. 311—337.
 24. Grzebyk J., Leszczyński S. New data on heavy minerals from the Upper Cretaceous-Paleogene flysch of the Beskid Śląski Mts. (Polish Carpathians) // Geol. Quart. — 2006. — **50**, No 2. — P. 265—280.
 25. Kamei A., Obata M., Michibayashi K., Hirajima T., Svojtka M. Two Contrasting Fabric Patterns of Olivine Observed in Garnet and Spinel Peridotite from a Mantle-derived Ultramafic Mass Enclosed in Felsic Granulite, the Moldanubian Zone, Czech Republic // J. Petrol. — 2010. — **51**, No 1—2. — P. 1—23.
 26. Kopecký L., Pišová J., Pokorný L. Pyrope-bearing diatremes of the Český středohorí Mountains // Sb. geologických věd, Geologie, Praha. — 1967. — **12**. — P. 81—130.
 27. Kopecký L., Satran V. Contribution to the genesis of pyrope in the České středohorí Mountains // Věst. Ústř. úst. geol. (Praha). — 1962. — **37**. — P. 269—283 (in Czech).
 28. Kopecký L., Satran V. Buried occurrences of pyrope-peridotite and the structure of the crystalline basement in the extreme SW of the Český středohorí mountains // Krystalinikum. — 1966. — **4**. — P. 65—86.
 29. Martinek K., Stolfova K. Provenance study of Permian non-marine sandstones and conglomerates of the Krkonoše Piedmont Basin (Czech Republic): exotic marine limestone pebbles, heavy minerals and garnet composition // Bull. Geosci. — 2009. — **84**, No 1. — P. 555—568.
 30. Matusiak-Malek M., Puziewicz J., Ntaflos T., Grégoire M., Downes H. Metasomatic effects in the lithospheric mantle beneath the NE Bohemian Massif: A case study of Lutynia (SW Poland) peridotite xenoliths // Lithos. — 2010. — **117**. — P. 49—60.
 31. Medaris L.G., Ackerman L., Jelínek E., Toy V., Siebel W., Tikoff B. The Sklené garnet peridotite: petrology, geochemistry, and structure of a mantle-derived boudin in Moldanubian granulite // J. Geosci. — 2009 — **54**. — P. 301—323.
 32. Medaris L.G., Beard, B.L., Jelínek E. Mantle-Derived, UHP Garnet Pyroxenite and Eclogite in the Moldanubian Gföhl Nappe, Bohemian Massif: A Geochemical Review, New P-T Determinations, and Tectonic Interpretation // Intern. Geol. Rev. — 2006. — **48**. — P. 765—777.
 33. Medaris L.G., Jelínek E., Beard B.L., Valley J.W., Spicuzza M.J. Garnet pyroxenite in the Biskupice peridotite, Bohemian Massif: anatomy of a Variscan high-pressure cumulate // J. Geosci. — 2013. — **58**. — P. 3—19.
 34. Medaris L.G., Wang H.F., Misar Z., Jelinek E. Thermo-barometry, diffusion modelling and cooling rates of crustal garnet peridotites: two examples from the Moldanubian zone of the Bohemian Massif // Lithos. — 1990. — **25**. — P. 189—202.
 35. Meres S., Aubrecht R. High (ultrahigh) pressure metamorphic terrane rocks as the source of the detrital garnets from the Middle Jurassic sands and sandstones of the Cracow Region (Cracow-Wieluń Upland, Poland) // Acta Geologica Polonica. — 2012. — **62**, No 2. — P. 231—245.
 36. Oszczypko N., Salata D. Provenance analyses of the Late Cretaceous — Palaeocene deposits of the Magura Basin (Polish Western Carpathians) — evidence from a study of the heavy minerals // Acta Geologica Polonica. — 2005. — **55**, No 3. — P. 237—267.
 37. Salata D. Detrial garnets from the upper cretaceous-palaeocene sandstone of the Polish part of the Magura nappe and the Pennine klippen belt: chemical constraints // Annales Societatis Geologorum Poloniae. — 2004. — **74**. — P. 351—364.
 38. Seifert A.V., Vrána S. Bohemian garnet // Bull. Geosci. — 2005. — **80**, No 2. — P. 113—124.
 39. Vrána S. Mineral inclusions in pyrope from garnet peridotites, Kolín area, central Czech Republic // J. Geosci. — 2008. — **53**. — P. 17—30.

Поступила 11.02.2014

REFERENCES

1. Gnevushev, M.A., Efremova, V.A. and Pahlo, Ya.R. (1960), *Materialy po izucheniiu almazov i almanosnyih rayonov SSSR*, Vyp. 40, Leningrad, pp. 15-20.
2. Kralova, M. (1965), *Izv. AN SSSR. Ser. geol*, No 10, pp. 102-109.

3. Marakushev, A.A. and Bobrov, A.V. (2005), *Geologija almazov - nastojashhee i budushhee*, Voronezhskiy un-t, Voronezh, pp. 528-541.
4. Matsyuk, S.S., Vishnevskiy, A.A., Platonov, A.N. and Harkiv, A.D. (1987), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 9 No 3, pp. 15-27.
5. Matsyuk, S.S. and Zinchuk, N.N. (2001), *Opticheskaja spektroskopija mineralov verhnej mantii*, Nedra, Moskva, 428 p.
6. Matsyuk, S.S., Platonov, A.N. and Homenko, V.M. (1985), *Light-spectrums and colouring of mantynih minerals in kimberlitah*, Naukova dumka, Kyiv, 246 p.
7. Sobolev, N.V. (1974), *Deep inclusions in kimberlitah and problem of composition of overhead mantle*, Nauka, Novosibirsk, 264 p.
8. Sobolev, N.V., Harkiv, A.D. and Pohilenko, N.P. (1986), *Geology and geophysics*, No 7, pp. 18-28.
9. Harkiv, A.D., Zinchuk, N.N. and Kryuchkov, A.I. (1955), *Heologo-genetic bases of shlisho-mineralogical method of searches of diamond-fields*, Nedra, Moskva, 348 p.
10. Tsymbal, Yu.S. (2007), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 29 No 1, pp. 67-73.
11. Ackerman, L., Jelínek, E., Medaris, L.G.Jr., Ježek, J., Siebel, W. and Strnad, L. (2009), *Chem. Geol.*, Vol. 259, pp. 152-167.
12. Ackerman, L., Špaček, P., Medaris, L.G.Jr., Hegner, E., Svojtka, M. and Ulrych, Jr. (2012), *J. Geosci.*, Vol. 57, pp. 199-219 DOI: 10.3190/jgeosci.125
13. Aubrecht, R., Meres, S., Gradzinski, M. and Sykora, M. (2007), *Mineralogia Polonica, Spec. Pap.*, Vol. 31, pp. 47-52.
14. Awdankiewicz, M. (2007), *Geologia Sudetica*, Vol. 39, pp. 11-97.
15. Bakun-Czubarow, N. (1983), *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, Vol. 82, pp. 326-343.
16. Biernacka, J. and Józefiak, M. (2009), *Acta Geologica Polonica*, Vol. 59 No. 4, pp. 545-565.
17. Boyd, F.R. and Gurney, J.J. (1986), *Science*, Vol. 232, pp. 472-477.
18. Faryad, S.W., Dolejš, D. and Machek, M. (2009), *J. Metamorphic Geol.*, Vol. 27, pp. 655-671 DOI: 10.1111/j.1525-1314.2009.00834.x
19. Faryad, S.W., Franěk, J. and Vrána, S. (2011), *Geoline*, Vol. 23, pp. 92-93.
20. Fiala, J. (1965), *Kristallinikum*, Vol. 3 No 3, pp. 55-74.
21. Fiala, J. and Kopecký, L. (1964), *Věst. Ústř. Úst. geol.*, Vol. 39, pp. 267-272 (in Czech).
22. Fiala, J. and Paděra, K. (1977), *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, Vol. 24, pp. 205-219.
23. Griffin, W.L. and Ryan, C.G. (1995), *J. Geochem. Explor.*, Vol. 53, pp. 311-337.
24. Grzebyk, J. and Leszczyński, S. (2006), *Geol. Quart.*, Vol. 50 No 2, pp. 265-280.
25. Kamei, A., Obata, M., Michibayashi, K., Hirajima, T. and Svojtka, M. (2010), *J. Petrol.*, Vol. 51 No 1-2, pp. 1-23.
26. Kopecký, L., Pišova, J. and Pokorný, L. (1967), *Sb. geologických věd, Geologie, Praha*, Vol. 12, pp. 81-130.
27. Kopecký, L. and Satran, V. (1962), *Věst. Ústř. úst. geol. (Praha)*, Vol. 37, pp. 269-283 (in Czech).
28. Kopecký, L. and Satran, V. (1966), *Krystalinikum*, Vol. 4, pp. 65-86.
29. Martinek, K. and Stolfova, K. (2009), *Bull. Geosci.*, Vol. 84 No 1, pp. 555-568 DOI: 3140/bull.geosci. 1064.
30. Matusiak-Małek, M., Puziewicz, J., Ntaflos, T., Grégoire, M. and Downes, H. (2010), *Lithos*, Vol. 117, pp. 49-60 DOI: 10.1016/j.lithos.2010.02.005
31. Medaris, L.G., Ackerman, L., Jelínek, E., Toy, V., Siebel, W. and Tikoff, B. (2009), *J. Geosci.*, 54, pp. 301-323.
32. Medaris, L.G., Beard, B.L. and Jelínek, E. (2006), *Intern. Geol. Rev.*, Vol. 48, pp. 765-777.
33. Medaris, L.G., Jelínek, E., Beard, B.L., Valley, J.W. and Spicuzza, M.J. (2013), *J. Geosci.*, Vol. 58, pp. 3-19.
34. Medaris, L.G., Wang, H.F., Misar, Z. and Jelinek, E. (1990), *Litos*, Vol. 25, pp. 189-202.
35. Meres, Š. and Aubrecht, R. (2012), *Acta Geologica Polonica*, Vol. 62 No. 2, pp. 231-245.
36. Oszczypko, N. and Salata, D. (2005), *Acta Geologica Polonica*, Vol. 55 No. 3, pp. 237-267.
37. Salata, D. (2004), *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, Vol. 74, pp. 351-364.
38. Seifert, A.V. and Vrána, S. (2005), *Bull. Geosci.*, Vol. 80 No 2, pp. 113-124.
39. Vrána, S. (2008), *J. Geosci.*, Vol. 53, pp. 17-30 DOI: 10.3190/jgeosci.018

Received 11.02.2014

Ю.С. Цымбал, С.Н. Цымбал

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

**ПІРОПИ ІЗ ТЕРИГЕННИХ ВІДКЛАДІВ
БАСЕЙНУ ВЕРХНЬОЇ ТЕЧІЇ р. ДНІСТЕР
І ІХ ІМОВІРНІ КОРІННІ ДЖЕРЕЛА**

Наведено результати вивчення піропів з крейдового флішу, а також четвертинних алювіальних відкладів басейну верхньої течії р. Дністер. Вони представлені неокатаними і в різній мірі окатаними уламками більших зерен, на яких збереглися скульптури гіпергенного розчинення. Розмір їх не перевищує 1,2 мм. Колір переважно червоний, оранжево-червоний і оранжевий, є різновиди фіолетово-червоного, лілового і рожевого забарвлення. Оптико-спектроскопічні та колориметричні дослідження піропів показали, що різне забарвлення їх обумовлене наявністю, комбінацією та концентрацією хромофорних центрів $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$, $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$ і $\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}$. Істотний вплив на нього мають смуга переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ і катіон Ca^{2+} . Серед піропів переважають низько- і помірнохромисті різновиди лерцолітового і піроксенітового типів. Трапляються також піропи верлітового типу. Охарактеризовано геохімічні особливості деплетованих і метасоматизованих різновидів піропів. Температура утворення піропів — від 700 до 1125 °C (визначено за Ni-термометром). Деплетовані піропи є високотемпературними (950–1000 °C) утвореннями, винесеними з глибини 110–120 км. Корінними джерелами більшості піропів із крейдового і палеогенового флішу басейну верхньої течії р. Дністер були піропові перидотити і піроксеніти середньопалео-

зойського віку, інтрузії яких відомі на території Богемського кристалічного масиву. У четвертинні відклади піроп надходив унаслідок розмиву місцевих проміжних колекторів, переважно крейдового і палеогенового філішу, широко розповсюдженого на північно-східному схилі Українських Карпат.

Ключові слова: Українські Карпати, басейн р. Дністер, теригенні відклади, піроп.

Yu.S. Tsymbal, S.N. Tsymbal

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: tsymbol@igmof.gov.ua

PYROPS OF TERRIGENE SEDIMENTS OF THE BASIN OF THE DNIESTER UPPER REACHES AND THEIR PROBABLE PRIMARY SOURCES

The results of the study on the morphology, color and composition of the Cretaceous flysch pyropes and Quaternary alluvial deposits are presented. The pyropes are represented by small (<1 mm), sharp-edged and variously rounded fragments of coarser grains. Their color is mostly red, orange-red and orange. Some grains are violet-red, purple and pink colored. Pyropes of Cretaceous and Quaternary deposits in the Dniester upper reaches significantly differ from pyropes of kimberlites and alkali basalts from different regions by their optical spectroscopic characteristics (high concentration of $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$ centers, presence of

an intense $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge-transfer band, shift of the $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ absorption bands centers to longer wavelengths) and position on the chromaticity diagram $\lambda_k - p_c$. However, they are similar to pyropes of peridotites and pyroxenites from Paleozoic layered intrusions, located within the Bohemian massif. By chemical composition pyropes with Cr_2O_3 content below 4 % are prevalent. Species with higher chromium content ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 8.2\%$) are rare. Pyropes depleted of incompatible trace and rare earth element (about 10 % of the studied ones) or in varying degrees enriched with them are present among these species. Geochemical studies testily that the enrichment of pyropes with incompatible elements does not depend on their primary composition. That is related to deep-stated metasomatism. Equilibrium temperature of pyropes in parent peridotites ranged from 700 to 1125 °C (calculated from Ni-WB). They were 950–1000 °C for depleted species, suggesting their formation at a depth of 110–120 km. Based on the peculiarities of the studied pyropes we conclude that the majority of their primary sources in Cretaceous and Paleogene flysch in the basin of the Dniester upper reaches were Paleozoic intrusions of pyrope peridotites and pyroxenites, located in the territory of the Bohemian massif. Income of pyropes to the Quaternary alluvial deposits was a result of the river erosion of older pyrope-bearing sedimentary rocks, mainly of Cretaceous and Paleogene flysch, which are widespread within the north-eastern slope of the Ukrainian Carpathians.

Keywords: Ukrainian Carpathians, the Dniester basin, terrigene sediments, pyrope.

УДК 549.3 : 523.681.8

Е.П. Гуров, В.В. Пермяков

Інститут геологіческих наук НАН України
01601, г. Київ, Україна, ул. О. Гончара, 55-б
E-mail: yevgeniy.gurov@gmail.com

СУЛЬФИДЫ В УДАРНО-РАСПЛАВЛЕННЫХ ПОРОДАХ БОЛТЫШСКОЙ ИМПАКТНОЙ СТРУКТУРЫ

Проведено електронно-микроскопическое изучение акцессорной сульфидной минерализации в составе ударно-расплавленных пород Болтышской импактной структуры на Украинском щите. Наиболее распространенный сульфид — гексагональный пирротин, образующий сферулы и таблитчатые кристаллиты размером до 30 мкм в стекловатой матрице расплавных импактидов. В то время как преобладающая часть сферул по составу соответствует высокотемпературному пирротину $Fe_{0.88}S_{1.00}$, в них содержатся участки неправильной формы с повышенным содержанием никеля и меди. Отдельные точечные анализы сферул указывают на наличие в минерале некоторых элементов платиновой группы (ЭПГ) в количестве до десятых процента. Сканирование зерен пирротина по разрезам показывает их обогащение ЭПГ в два—четыре раза по сравнению с вмещающей матрицей. Сфалерит в расплавных импактидах образует единичные зерна неправильной формы с содержанием железа до 5 мас. %. В составе сфалерита установлено содержание ЭПГ, в несколько раз превышающее их содержание в матрице. Точечный микрозондовый анализ позволил установить присутствие отдельных ЭПГ в минерале (до 0,1 мас. %). Проведенные исследования подтверждают роль сульфидов в составе ударно-расплавленных пород как концентраторов никеля и ЭПГ, вероятным источником которых было вещество ударника, образовавшего Болтышскую импактную структуру.

Ключевые слова: импактная структура, ударно-расплавленная порода, акцессорий, сульфид, пирротин, никель, платиноид.

Введение. Определение природы и состава кратерообразующих тел — важнейшее направление в изучении закономерностей ударного кратерообразования на поверхности Земли. Геохимические методы исследования пород импактных структур позволяют получить информацию о составе некоторых элементов, являющихся реликтами переработанного вещества образовавших их ударников, при этом наиболее информативными оказываются элементы платиновой группы (ЭПГ), а также некоторые сидерофильные элементы (никель и кобальт) и хром [14, 22, 23]. В то же время минералогические методы исследования расплавных импактидов позволяют установить минералы-концентраторы ряда элементов, источником которых послужило вещество кратерообразующих тел. Исследования акцессорных и рудных минералов некоторых импакт-

ных структур, в том числе Мороквенг, Лаппаярви, Нордлингер Рис и других кратеров показали, что главные концентраторы ЭПГ и никеля в составе ударно-расплавленных пород — это сульфиды [8, 25 и др.]. С помощью методов электронной микроскопии нами впервые проведено изучение акцессорных минералов в составе ударно-расплавленных пород Болтышской импактной структуры.

Болтышская импактная структура диаметром 24 км расположена в центральной части Украинского щита в бассейне реки Тясмин, правого притока реки Днепр. Особый интерес к всестороннему изучению этой структуры возник после установления возраста ее образования — $65,17 \pm 0,64$ млн лет назад на мел-палеогеновом рубеже [18, 19], т. е. практически одновременно с образованием кратера Чиксулуб ($65,46 \pm 0,6$ млн лет), определившим катастрофические события мел-палеогенового рубежа [9, 21, 24].

Расплавные импактиты в Болтышском кратере образуют кольцеобразную залежь вокруг центрального поднятия, внешний диаметр которой составляет около 12 км, мощность достигает 211 м. Согласно результатам петрографических исследований [2, 4, 5, 15], в составе толщи расплавных импактитов выделяются два горизонта пород.

Нижний горизонт мощностью до 140 м представлен породами, состоящими из микролитов полевых шпатов и ромбического пироксена в стекловатой матрице, причем структура матрицы изменяется от чистого гомогенного стекла до девитрифицированного стекла с трихитами пироксена. Микролиты плагиоклаза представлены слабозональным андезин-лабрадором. Поздние скелетные кристаллиты полевого шпата представлены барийсодержащим санидином с содержанием около 30 % альбитовой и 2 — цельзиановой молекул. Микролиты ромбического пироксена представлены слабозональным гиперстеном, в то время как поздние скелетные выделения минерала представлены феррогиперстеном [4].

Верхний горизонт ударно-расплавленных пород мощностью до 80 м состоит из полнокристаллических пород с микролитами полевых шпатов и замещенного хлоритом пироксена. Состав полевых шпатов в этом типе пород близок к их составу в породах нижнего горизонта со стекловатой матрицей. Матрица представлена криптокристаллическими кварц-полевошпатовыми агрегатами с микрогранофирами структурами и не содержит стекла.

В результате проведения геохимических исследований ударно-расплавленных пород Болтышской импактной структуры в их составе установлено присутствие низкой концентрации некоторых ЭПГ, а также кобальта, никеля и хрома, причем для двух последних определено десяти-двадцатикратное повышение их содержания в расплавных импактитах по сравнению с содержанием в гранитоидах мишиени [1, 3, 15, 16, 20].

При электронно-микроскопическом изучении ударно-расплавленных пород Болтышской импактной структуры в их составе выявлен комплекс акцессорных минералов, в том числе самородных металлов (платины, меди, золота, серебра), оксидов железа и титана, сульфидов и фосфатов [17]. С целью поисков следов вещества ударника произведено электронно-микроскопическое изучение состава акцессор-

ных и рудных минералов из расплавных импактитов кратера, причем основное внимание уделено изучению сульфидов как основных концентраторов платиноидов, никеля и некоторых других элементов.

Образцы и методы исследования. Для электронно-микроскопических исследований были отобраны образцы керна двух скважин, вскрывших толщу ударно-расплавленных пород на полную мощность: 211 м в скв. № 11475 и 141 — в скв. № 50 [2, 3, 16].

Ударно-расплавленные породы со свежей стекловатой матрицей были представлены тремя образцами, в том числе из скв. 11475, инт. 775 и 778 м и из скв. 50, инт. 667 м, породы с девитрифицированной стекловатой матрицей были представлены образцами из скв. 11475, инт. 694 и 761 м и из скв. 50, инт. 734 м. Из верхнего интервала микрокристаллических пород для анализа были использованы образцы из скв. 11475, инт. 603 м и скв. 50, инт. 598, 605 и 650 м.

Микрозондовые исследования проведены на сканирующем электронном микроскопе *JEOL JSM-6490LV* с установленными на нем энергодисперсионным (*EDS*) и волнодисперсионным (*WDS*) спектрометрами, работающими совместно на базе программной платформы *Energy⁺* с чувствительностью от 0,001 мас. %. Изучение состава образцов проведено в режиме точечного микроанализа исследуемой зоны диаметром 1—3 мкм, сканирования вдоль заданной линии, а также рентгеновского картирования исследуемого объекта по площади.

Сульфиды в ударно-расплавленных породах Болтышской структуры. Аксессорная сульфидная минерализация в составе расплавных импактитов представлена пирротином и его никель- и медьсодержащими разностями, а также пиритом и сфалеритом. Недостаточно изучены единичные выделения галенита, халькопирита и акантита, размеры зерен которых составляли 1—3 мкм.

Пирротин — один из наиболее распространенных акцессорных минералов в составе ударно-расплавленных пород нижнего горизонта. В то же время этот минерал отсутствует в составе микрокристаллических пород верхнего горизонта толщи расплавных импактитов Болтышской структуры. В породах нижнего горизонта выделения пирротина заключены в стекловатой матрице и не образуют сростков с микролитами пироксена и полевых шпатов.

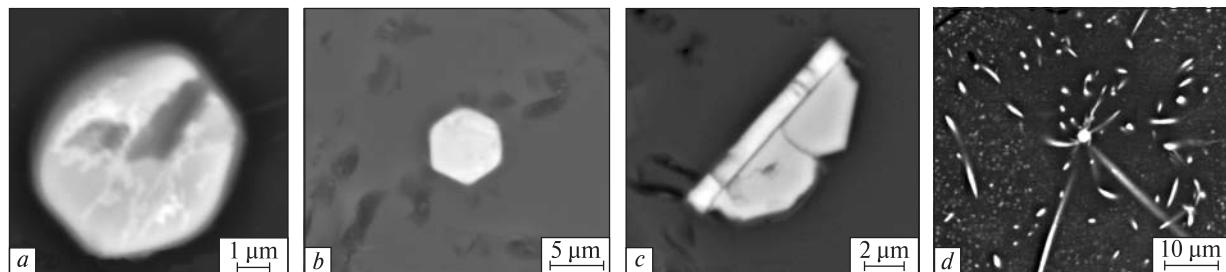


Рис. 1. Формы выделения акцессорного пирротина в ударнорасплавленных породах Болтышской структуры: *a* — сферула пирротина в стекловатой матрице (светлые участки сферулы маркируют зоны пирротина с содержанием меди до 8,44 мас. %, светлоокрашенное пятно в нижней правой части сферулы характеризуется содержанием платины 4,03 и меди 2,68 мас. % (скв. 11475, инт. 761 м); *b* — гексагональный кристаллит пирротина в стекловатой матрице (скв. 11475, инт. 761 м); *c* — сросток таблитчатого выделения пирротина (светлый вверху слева) с кристаллитом гематита (скв. 11475, инт. 761 м); *d* — сферула пирротина, окруженная "лучами" трихитов пироксена (скв. 11475, инт. 694 м)

Fig. 1. Forms of separation of accessory pyrrhotite in impact melt rocks of the Boltysh structure: *a* — spherule of pyrrhotite in glassy matrix (the content of copper in light areas of pyrrhotite reaches up to 8.44 wt. %, the light spot in a lower right part of spherule contains 4.03 wt. % of platinum and 2.68 wt. % of copper (borehole No. 11475, int. 761 m); *b* — hexagonal crystallite of pyrrhotite in glassy matrix; *c* — aggregate of tabular crystallite of pyrrhotite (light upper left) with hematite (borehole 11475, int. 761 m); *d* — spherule of pyrrhotite surrounded by the "rays" of pyroxene trichites (borehole 11475, int. 694 m)

Наиболее часто минерал представлен в виде сферул размером от 5 до 25 мкм (рис. 1, *a*, 2, *a—c*). Реже наблюдаются гексагональные толстотаблитчатые кристаллиты диаметром от 2 до 10 мкм (рис. 1, *b*). Характерны срастания

таблитчатых выделений пирротина с алюминийсодержащим гематитом (рис. 1, *c*). В стекловатой матрице вокруг сферул пирротина часто наблюдаются ореолы радиально расположенных прямолинейных и изогнутых трихи-

Таблица 1. Состав пирротина и его никель- и медьсодержащих разновидностей из ударно-расплавленных пород Болтышской импактной структуры

Table 1. Composition of pyrrhotite and its nickel- and copper-bearing varieties from impact melt rocks of the Boltysh impact structure

Номер скважины	114	11475	11475	11475	11475	11475	11475	11475	50	50	11475	11475
Интервал, м	761	667	761	761	761	761	761	694	664	664	667	694
Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	59,58	60,48	60,51	60,08	57,91	54,75	47,29	30,40	49,32	42,61	37,03	33,63
Ni	—	—	0,06	—	0,26	0,08	1,06	1,51	12,30	19,74	23,59	30,70
Co	—	—	0,08	—	0,06	0,06	0,25	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	3,73	6,34	13,82	30,90	—	—	1,33	—
Ir	—	—	—	0,28	—	—	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—
Pt	—	—	—	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd	0,05	—	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	0,20	—	—	—	—	—
S	38,77	40,32	37,34	40,46	37,94	39,04	35,42	36,06	37,43	37,20	36,78	35,82
Si	0,46	0,29	0,80	0,62	0,39	0,49	0,66	1,35	—	0,31	0,85	0,53
Сумма	98,86	101,09	98,79	101,57	100,29	100,82	103,00	100,22	99,05	99,86	99,58	100,68

Количество катионов в пересчете на 1 атом серы; анализ 12 пересчитан на 8 атомов серы

Fe	0,88	0,86	0,93	0,85	0,88	0,81	0,77	0,48	0,75	0,66	0,58	4,31
Ni	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,18	0,29	0,35	3,74
Cu	—	—	—	—	0,05	0,08	0,20	0,42	—	—	0,02	—

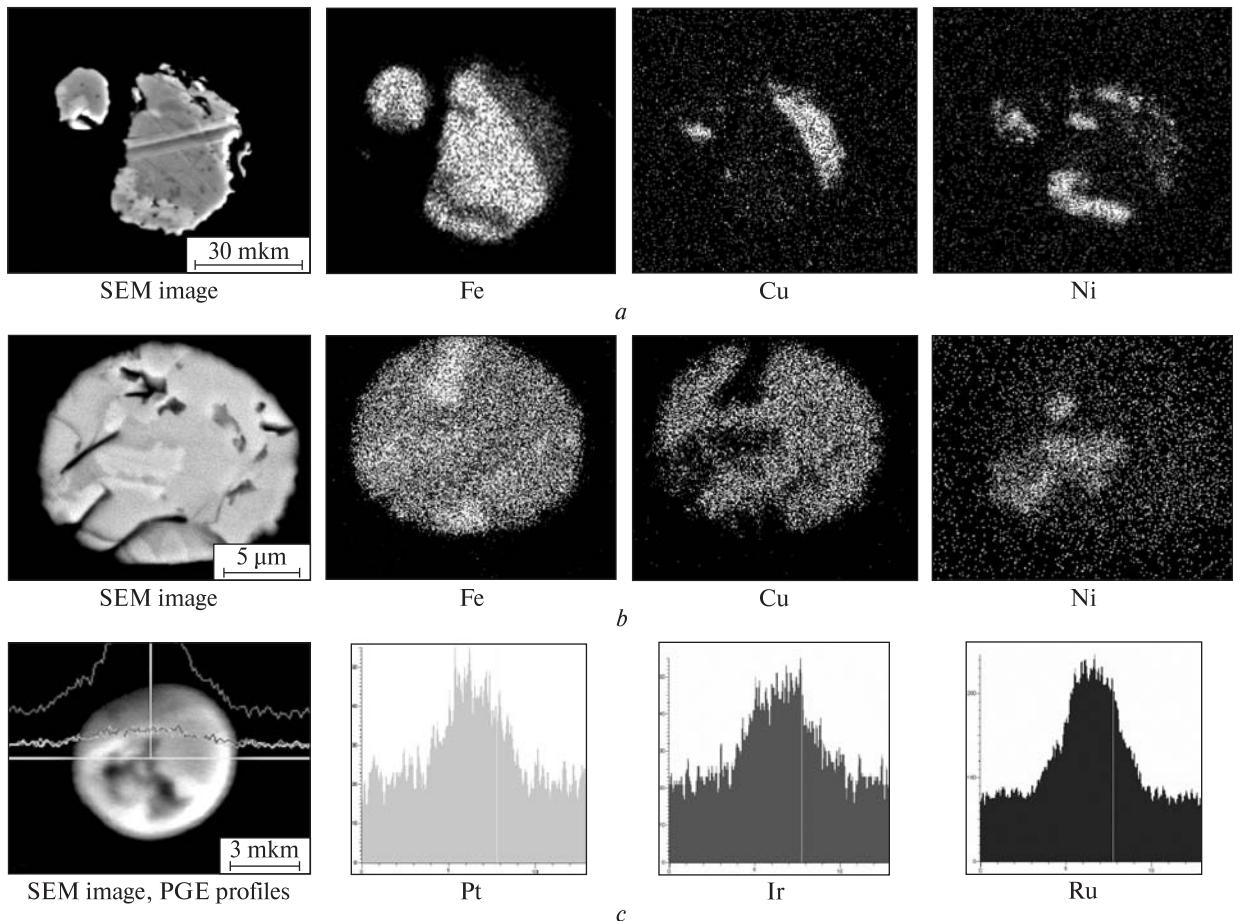


Рис. 2. Состав и строение сферул пирротина в ударно-расплавленных породах: а, б — электронные снимки и поэлементные карты железа, никеля и меди сферул пирротина в стекловатой матрице, части сферул с высоким содержанием никеля на электронных изображениях наблюдаются в виде более светлых участков неправильной формы, участки сферул с повышенным содержанием меди слабо выражены на изображениях; в — профили электронного сканирования сферулы пирротина. В составе сферулы наблюдается повышение содержания некоторых ЭПГ по отношению к их содержанию в стекловатой матрице (все образцы из скв. 11475, инт. 761 м)

Fig. 2. Composition and structure of pyrrhotite spherules in impact melt rocks: а, б — SEM images and maps of nickel and copper of pyrrhotite spherules in glassy matrix, light areas at SEM images determine their parts enriched in nickel, areas with high content of copper are weakly distinguished from pyrrhotite with low content of admixtures; в — SEM image and electron scanning profile of pyrrhotite spherule in glassy matrix. The composition of pyrrhotite is enriched in the PGE several times relatively to their content in glass (all samples are from borehole 11475, int. 761 m)

тов ортопироксена, предварительно диагностированного как эвлит (рис. 1, д). Так как трихиты являются последней кристаллической фазой, выделившейся до застывания остаточного расплава в виде стекла, такое пространственное взаимоотношение трихитов и пирротина свидетельствует о выделении последнего из жидкой фазы на позднем этапе ее застывания, но ранее выделения из нее трихитов.

Микрозондовый анализ сферул и кристаллитов пирротина показал, что их состав соответствует формуле $\text{Fe}_{0,88}\text{S}_{1,00}$ (табл. 1, обр. 1, 2). Такой состав и гексагональная форма кристаллитов минерала доказывают его принадлеж-

ность к высокотемпературному пирротину [6, 8, 10]. Анализ выделений пирротина позволил установить их неоднородный состав и присутствие в нем примесей меди и никеля. Кроме того, точечный анализ некоторых зерен пирротина показал присутствие в его составе микропримесей ЭПГ, а также кобальта.

Содержание меди в большинстве проанализированных образцов пирротина обычно не превышает 0,1 мас. %. Однако в составе некоторых выделений пирротина установлены участки с повышенным и непостоянным содержанием меди — до 20 мас. % и выше при максимальном установленном ее содержании —

30,40 (табл. 1, обр. 8). Электронные карты сферул позволяют установить характер распределения примеси меди в минерале (рис. 2, *a, b*). Состав некоторых участков пирротина с повышенным содержанием меди рассчитывается на формулы $(Fe_{0,88}Cu_{0,05})_{0,93}S_{1,00}$, $(Fe_{0,81} \times Cu_{0,08})_{0,89}S_{1,00}$, $(Fe_{0,77}Cu_{0,20})_{0,97}S_{1,00}$ и др. (табл. 1, обр. 5—7). В составе одной сферулы пирротина изучен участок с высоким содержанием меди, по составу приближающийся к валлериту [6] и рассчитываемый на формулу $(Fe_{4,01}Cu_{2,67})_{6,68}S_{7,00}$.

Неоднородный состав выделений пирротина наблюдается на электронно-микроскопических снимках его сферул. На фоне светло-серого тона большей части поверхности среза сферул и кристаллитов наблюдаются более светлоокрашенные незакономерно расположенные участки неправильной формы размером до первых микрометров, характеризующиеся повышенным содержанием никеля (рис. 2, *a, b*). Форма обогащенных никелем участков пирротина четко видна на электронных картах его выделений. Содержание никеля колеблется в значительных пределах и в единичных случаях достигает 20 мас. % и более (табл. 1, обр. 9—12). Состав некоторых обогащенных никелем участков пирротина соответствует формулам $(Fe_{0,88}Ni_{0,06}Cu_{0,01})_{0,95}S_{1,00}$ — $(Fe_{0,58}Ni_{0,35} \times Cu_{0,02})_{0,95}S_{1,00}$. Состав светлого участка сферулы пирротина с наиболее высоким содержанием никеля (30,70 мас. %), близок к

Таблица 2. Состав пирита из ударно-расплавленных пород и зевитов Болтышской структуры

Table 2. Composition of pyrite from impact melt rocks and suevites of the Boltysh structure

Номер скважины	50	50	42	42
Глубина, м	605	605	596	596
Номер образца	7	11	2	12
Fe	45,51	46,51	46,65	46,81
Ni	0,08	0,15	—	—
Co	0,07	0,21	0,03	0,03
Cr	—	—	—	0,02
Pd	—	—	0,06	—
Pt	—	0,07	—	—
Au	0,13	—	0,21	0,07
S	55,49	51,36	53,67	53,21
<i>Сумма</i>	101,28	98,30	100,62	100,14
S : Fe	2,12 : 1,0	2,0 : 1,0	2,0 : 1,0	1,99 : 1,0

пентландиту и соответствует формуле $(Ni_{3,74} \times Fe_{4,31})_{8,05}S_{8,00}$ (табл. 1, обр. 12). Характер распределения обогащенных никелем участков и их границ с вмешающим пирротином свидетельствует о том, что во всех изученных случаях главная фаза сульфидных сферул — пирротин. Содержание кобальта в пирротине достигает сотых—десятых долей процента.

Ранее медь- и никельсодержащие разности пирротина были описаны в составе ударно-расплавленных пород некоторых импактных структур. Пирротин с содержанием никеля до 0,2—0,3 мас. % описан в кратерах Босумтви и Рис [11—13]. Высокое содержание никеля до 25,5—31,0 и меди до 26,0 мас. % было зафиксировано в составе пирротина и железо-меди-никелевого сульфида из импактных стекол в зевитах кратера Рис [26]. Медь- и никельсодержащие сульфиды были описаны в ударно-расплавленных породах норитового состава в импактной структуре Мороквенг, в которых установлено высокое содержание примеси метеоритного вещества ударника [7].

В составе ударно-расплавленных пород ряда импактных структур установлено, что содержащиеся в них сульфиды, в первую очередь пирротин, служат главными концентраторами ЭПГ из состава кратерообразующего тела [25]. В результате проведенных исследований пирротина из расплавных импактитов Болтышской структуры в их составе определено присутствие ЭПГ. По данным точечного микрозондового анализа выделений пирротина, в некоторых случаях в его составе установлены ЭПГ, в том числе платина, рутений, иридиум, палладий, а также золото в количестве от 0,01 и до 0,1 мас. % (табл. 1). В сферуле пирротина диаметром 7 мкм в составе светлого участка диаметром 2 мкм установлено содержание платины 4,03 мас. % (рис. 1, *a*).

Определение содержания ЭПГ в некоторых сферулах пирротина по сетке из четырех—девяти точек только в составе отдельных участков позволило установить присутствие некоторых платиноидов без видимых закономерностей их расположения. Например, в сферуле пирротина диаметром 15 мкм в результате анализа по девяти точкам установлено содержание платины в трех точках, составляющее, соответственно, 0,05, 0,7 и 0,08 мас. %, содержание иридия в одной точке — 0,27, палладия в трех точках — 0,04, 0,04 и 0,10, рутения в одной точке — 0,12 и золота в одной точке —

0,22 мас. %. В то же время при электронном сканировании сферул по профилям в них постоянно наблюдается повышение в два–четыре раза содержания ряда ЭПГ по отношению к их содержанию в окружающей матрице (рис. 2, c).

Пирит в составе ударно-расплавленных пород Болтышской структуры распространен ограниченно. В отличие от пирротина, выделившегося из импактного расплава на поздней стадии его застывания, образование пирита в виде тонких прожилков и друзоподобных образований на стенках трещин импактных пород свидетельствует о его выделении при поздних автогидротермальных процессах, происходящих при остывании их залежи.

Уплощенные выделения пирита распространены на стенках трещин в микрокристаллическом расплавном импактите (скв. 50, инт. 605 м). Пирит представлен уплощенными микрокристаллическими агрегатами диаметром до 1–2 мм и толщиной менее 0,5 мм. Состав пирита соответствует теоретическому с отношением атомных количеств серы и железа, равным 2,0 : 1,0 – 2,1 : 1,0 (табл. 2). Элементы-примеси представлены никелем и кобальтом в количестве сотых–десятых долей процента. В

Таблица 3. Состав сфалерита из ударно-расплавленных пород Болтышской структуры, мас. %

Table 3. Composition of sphalerite from impact melt rocks of the Boltysh structure, wt. %

Номер скважины	50	11475	50	50
Глубина, м	650	694	603	603
Номер образца	35	12	2	2–5
Zn	65,65	62,28	60,35	58,87
Fe	—	3,19	4,38	5,29
Cr	Не опр.	Не опр.	0,04	0,03
Ni	" "	" "	—	—
Co	" "	" "	0,02	—
Cu	" "	" "	0,09	0,11
Rh	" "	" "	—	0,05
Pd	" "	" "	0,06	—
Ir	" "	" "	—	0,07
Pt	" "	" "	—	—
Au	" "	" "	—	—
S	34,10	33,92	35,33	35,18
Сумма	99,75	99,39	100,27	99,60

Количество катионов в пересчете на 1 атом серы

Zn	0,94	0,90	0,84	0,81
Fe	—	0,05	0,07	0,08

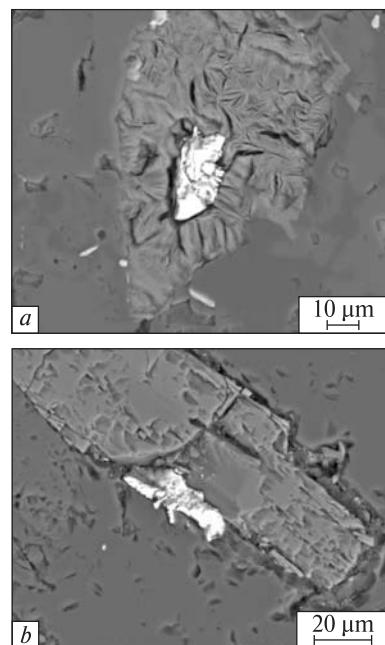


Рис. 3. Выделения сфалерита в ударно-расплавленных породах Болтышской структуры: a — сегрегация сфалерита в хлорите из верхнего горизонта толщи расплавных импактитов (скв. 50, инт. 650 м); b — выделение сфалерита на контакте микролита гиперстена и стекловатой матрицы из нижнего горизонта толщи импактитов (скв. 11475, инт. 775 м)

Fig. 3. Segregations of sphalerite in impact melt rocks of the Boltysh structure; a — sphalerite grain in chlorite from the upper horizon of the melt sheet (borehole 50, int. 650 m); b — sphalerite segregation at the contact of hyperstene microlite and glassy matrix (borehole No 11475, int. 775 m)

составе некоторых выделений пирита установлено содержание золота до 0,13 мас. % и платины — 0,07. На электронных картах сегрегации пирита наблюдается присутствие в нем кобальта и рутения, однако содержание этих элементов ниже предела их количественного определения.

Ветвящиеся прожилки пирита мощностью до 0,5 мм и его скопления неправильной формы установлены в окварцованных зюбитах вблизи их контакта с подстилающими ударно-расплавленными породами (скв. № 42, инт. 596 м). Часто пирит образует сферолитоподобные округлые выделения сложного строения диаметром до 200 мкм, в которых их центральные зоны диаметром до 100–150 мкм состоят из тонкозернистых агрегатов пирита и апатита, окруженных мономинеральными оболочками пирита толщиной 20–30 мкм. Состав пирита из периферических частей его выделений соответствует теоретическому (табл. 2). В составе минерала постоянно содержится при-

месь кобальта — от 0,03 до 0,09 мас. %, изредка установлено содержание золота до 0,21 и хрома до 0,07 мас. %. Состав пирита из центральных апатит-пиритовых участков сферолитоподобных агрегатов характеризуется относительно повышенным содержанием серы с отношением атомных количеств серы и железа, равным 2,1 : 1,0.

Сфалерит образует редкие выделения в составе микрокристаллических пород верхнего горизонта толщи расплавных импактитов Болтышской структуры, а также изредка наблюдается в породах нижнего горизонта. Минерал представлен в виде отдельных зерен и агрегатов неправильной формы размером до 30 мкм, которые в породах верхнего горизонта наиболее часто располагаются на контакте матрицы и замещенных хлоритом микролитов пироксена либо внутри хлоритовых сегрегаций (рис. 3, *a*). Выделения сфалерита в породах нижнего горизонта ударно-расплавленных пород наиболее часто располагаются на контактах микролитов пироксена и матрицы (рис. 3, *b*). Форма выделения зерен и агрегатов сфалерита свидетельствует о позднем его образовании, в том числе в пределах верхнего горизонта ударно-расплавленных пород одновременно с процессом хлоритизации пироксена.

Изучение состава сфалерита показывает, что наиболее распространенная примесь в нем — железо, содержание которого составляет около 4—5 мас. % (табл. 3), что соответствует содержанию пирротиновой молекулы около 8—10 мас. %. Согласно данным [6, 8], такое содержание железа в минерале свидетельствует о температуре его образования около 300—400 °C при охлаждении толщи ударно-расплавленных пород. Примесь меди в составе сфалерита составляет 0,1 мас. %, кобальт и хром в минерале содержатся в количестве сотых долей процента. Точечный микрозондовый анализ отдельных участков зерен позволил установить содержание в них иридия, палладия и родия в количестве сотых долей процента, платина, осмий и золото не установлены. С помощью электронного сканирования кристаллитов сфалерита по разрезам определено относительное обогащение минерала ЭПГ по сравнению с матрицей, в том числе в два—три раза — рутением и палладием. В связи с кристаллизацией сфалерита на поздних этапах охлаждения толщи ударно-расплавленных пород особенности его состава свидетельствуют

о сложной истории миграции и концентрации ЭПГ в составе ударных расплавов от их накопления в составе пирротина, выделившегося до затвердевания стекловатой матрицы, до концентрации в составе поздних сульфидов на стадии автогидротермальной переработки расплавных импактитов после полного затвердевания их толщи.

В составе образца расплавного импактита со стекловатой матрицей (скв. 11475, инт. 761 м) диагностированы единичные зерна сульфида серебра, близкого к *акантиту*. Зерна имеют неправильную форму, их размер от 1,5 до 2,5 мкм. Содержание серебра составляет 75,90—77,49 мас. %, меди — до 1,77 и серы — 13,66—14,08. Отношение атомных количеств серебра и серы колеблется от 1,65 : 1 до 1,76 : 1, что свидетельствует о дефиците серебра относительно теоретического состава акантита. Наличие примесей, мас. %: силиция — 2,98, алюминия — до 0,78, кислорода — до 5,79 связано, вероятно, с влиянием состава матрицы на результаты анализа минерала.

Выводы. Впервые проведено изучение акцессорных минералов в составе ударно-расплавленных пород Болтышской импактной структуры. В составе расплавных импактитов со стекловатой матрицей, составляющих преобладающую по мощности нижнюю часть их толщи, наиболее распространенным сульфидом является пирротин, выделившийся из ударного расплава на поздней стадии его застывания. Особенность состава пирротина — примесь в нем никеля и меди, образующих в минерале обогащенные участки. Определение примеси ЭПГ в пирротине позволило установить в составе отдельных участков его выделений содержание платины, иридия, рутения и палладия в количестве до десятых долей процента. Сканирование разрезов сферул пирротина и окружающего их стекла показало постоянное обогащение минерала ЭПГ в два—четыре раза по отношению к вмещающей матрице.

Сфалерит в составе ударно-расплавленных пород — это поздний минерал, выделившийся после застывания расплава в ходе автогидротермальных процессов. При проведении точечного микрозондового анализа в составе отдельных точек выделений сфалерита установлено содержание ЭПГ в количестве до 0,1 мас. %.

Несмотря на определенное с помощью геохимических методов низкое содержание примеси вещества ударника в расплавных импак-

тиках Болтышской структуры, в составе аксессорных сульфидов установлено содержание ЭПГ и никеля, что свидетельствует об их концентрации в составе этих минералов и подтверждает то, что сульфиды — главные индикаторы присутствия метеоритного вещества в ударно-расплавленных породах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вальтер А.А., Рябенко В.А. Взрывные кратеры Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1977. — 155 с.
2. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Геологическое строение и вещественный состав пород импактных структур. — Киев : Наук. думка, 1991. — 160 с.
3. Гуров Е.П., Колесов Г.М., Гурова Е.П. Состав импактиков Болтышской астроблемы // Метеоритика. — 1986. — Вып. 45. — С. 150—155.
4. Гуров Е.П., Шехунова С.Б., Пермяков В.В. Болтышская импактная структура и ее ударнорасплавленные породы // Геофиз. журн. — 2011. — 33, № 5. — С. 66—89.
5. Масайтис В.Л., Данилин А.Н., Мащак М.С. и др. Геология астроблем. — Л. : Недра, 1980. — 232 с.
6. Минералы : Справ. / Гл. ред. Ф.В. Чухров. — М. : Изд-во АН СССР, 1960. — Т. 1, 618 с.
7. Andreoli M.A.G., Ashwal L.D., Hart R.J., Huinzenga J.M. A Ni- and PGE-enriched quartz norite melt complex in the Late Jurassic Morokweng impact structure, South Africa // Large meteorite impacts and planetary evolution II / Eds B.O. Dressler, V.L. Sharpton. — 1999. — P. 91—108. — (Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. ; No 339).
8. Bowles J.F.W., Howie R.A., Vaughan D.J., Zussman J. Rock-forming minerals. Vol. 5A. Non-silicates. Oxides, Hydroxides and Sulphides. — London : Geol. Soc., 2011. — 920 p.
9. Claeys P., Kiessling W., Alvarez W. Distribution of ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary // Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond / Eds C. Koeberl, K.G. MacLeod. — 2002. — P. 55—68. — (Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. ; No 356).
10. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-Forming minerals. Vol. 5. Non-Silicates. — Harlow : United Kingdom, Longmans, 1962. — 371 p.
11. El Goresy. Die Erzmineralien in den Ries- und Bosumtwi Kraterglasern und ihre genetische Deutung // Geochim. et cosmochim. acta. — 1964. — 28. — P. 881—892.
12. El Goresy A., Fechtig H., Ottemann J. The opaque minerals in impact glasses // Shock metamorphism of natural materials / Eds B.M. Short, M.N. French. — Baltimore, USA : Mono Book Corp., 1968. — P. 531—553.
13. Engelhardt W.V. Shock produced rocks from the Ries Crater // Contribs Mineral. and Petrol. — 1972. — 36. — P. 265—292.
14. Goderis S., Paquay F., Clayes P. Projectile identification in terrestrial impact structures and ejecta material // Impact cratering: Processes and Products / Eds G.R. Osinski, E. Pierazzo. — Blackwell Publ. Ltd., 2013. — Vol. 1. — P. 223—238.
15. Grieve R.A.F., Reny G., Gurov E.P., Ryabenko V.A. The melt rocks of the Boltyshev impact crater, Ukraine USSR // Contribs Mineral. and Petrol. — 1987. — 96. — P. 56—62.
16. Gurov E.P., Kelley S.P., Koeberl C. Sediments and impact rock filling the Boltyshev impact crater // Biological Processes Associated with Impact Events / Eds C. Coccia, C. Koeberl, I. Gilmour. — Berlin : Springer, 2006. — P. 335—358.
17. Gurov E.P., Shekhunova S.B., Permyakov V.V. Accessory minerals from impact melt rocks of the Boltyshev structure, Ukraine. Native metals and alloys // Lunar and Planet. Sci. Conf. : Abstr. — 44. — 2013. — #1217.
18. Jolley D.W., Gilmour I., Gurov E. et al. Two large meteorite impacts at the K / Pg boundary // Geology. — 2010. — 38. — P. 835—838.
19. Kelley S.P., Gurov E.P. Boltyshev, another end-Cretaceous impact // Meteorit. and Planet. Sci. — 2002. — 37. — P. 1031—1043.
20. McDonald I., Koeberl C., Gurov E. A Meteorite component in melt rocks from the Boltyshev impact structure, Ukraine : First assessment // Lunar and Planet. Sci. Conf. : Abstr. — 40. — 2009. — #1252.
21. Montanari A., Koeberl C. Impact stratigraphy. — Berlin : Springer, 2000. — 364 p.
22. Palme H. Identification of projectiles of large terrestrial impact craters and some implications for the interpretation of Ir-rich Cretaceous-Tertiary boundary layers // Geological Implications of Impacts of large Asteroids and Comets on Earth / Eds L.T. Silver, P.H. Schultz. — 1982. — P. 223—233. — (Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. ; No 190).
23. Palme H., Janessens M.J., Takahashi H. et al. Meteoritic material at five large impact craters // Geochim. et cosmochim. acta. — 1978. — 42, No 3. — P. 313—323.
24. Ryder G. The unique significance and origin of the Cretaceous-Tertiary boundary: historical context and burdens of proof // The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history / Eds G. Ryder, D. Fastovsky, S. Gartner. — 1996. — P. 31—38. — (Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. ; No 307).
25. Schmidt G., Palme H., Kratz K.L. The fractionation of highly siderophile elements (HSE) in impact melts and determination of the meteoritic components // Meteoritics. — 1995. — 30. — P. 573—574.
26. Stahle V. Impact glasses from the suevite of the Nordlinger Ries // Earth and Planet. Sci. Lett. — 1972. — 17. — P. 275—293.

Поступила 26.12.2013

REFERENCES

1. Val'ter, A.A. and Rjabenko, V.A. (1977), Naukova dumka, Kiev, Ukraine, 155 p.
2. Gurov, E.P. and Gurova, E.P. (1991), Naukova dumka, Kiev, Ukraine, 160 p.
3. Gurov, E.P., Kolesov, G.M. and Gurova, E.P. (1986), Meteoritika, Vyp. 45, pp. 150-155.

4. Gurov, E.P., Shehunova, S.B. and Permjakov, V.V. (2011), *Geofizicheskij zhurnal*, Vol. 33 No 5, pp. 66-89.
5. Masajtis, V.L., Danilin, A.N. and Mashhak, M.S. (1980), Nedra, Leningrad, Russia, 232 p.
6. (1960), *Mineraly*, spravochnik in Chuhrov, F.V. (Gl. red.), Izd-vo AN SSSR, Moskva, Russia, Vol. 1, 618 p.
7. Andreoli, M.A.G., Ashwal, L.D., Hart, R.J. and Huizinga, J.M. (1999), *Large meteorite impacts and planetary evolution II*, in Dressler, B.O. and Sharpton, V.L. (eds), Geol. Soc. Amer., Spec. Pap., No 339, pp. 91-108.
8. Bowles, J.F.W., Howie, R.A., Vaughan, D.J. and Zussman, J. (2011), *Rock-forming minerals*, Vol. 5A, Non-silicates. Oxides, Hydroxides and Sulphides, Geol. Soc., London, 920 p.
9. Claeys, P., Kessling, W. and Alvarez, W. (2002), Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., No 356, *Catastrophic events and mass extinctions, Impacts and beyond*, in Koeberl, C. and MacLeod, K.G. (eds), pp. 55-68.
10. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1962), United Kingdom, Longmans, Harlow, 371 p.
11. El Goresy, A. (1964), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 28, pp. 881-892.
12. El Goresy, A., Fechtig, H. and Ottmann, J. (1968), *Shock metamorphism of natural materials*, in Short, B.M. and French, M.N. (eds), Mono Book Corp., Baltimore, USA, pp. 531-553.
13. Engelhardt, W.V. (1972), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 36, pp. 265-292.
14. Goderis, S., Paquay, F. and Clayes, P. (2013), *Impact cratering. Processes and Products*, in Osinski, G.R. and Pierazzo, E. (eds), Blackwell Publ. Ltd, Vol. 1, pp. 223-238.
15. Grieve, R.A.F., Reny, G., Gurov, E.P. and Ryabenko, V.A. (1987), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 96, pp. 56-62.
16. Gurov, E.P., Kelley, S.P. and Koeberl, C. (2006), *Biological Processes Associated with Impact Events*, in Coccia, C. and Koeberl, I. (eds), Gilmour, Springer, Berlin, pp. 335-358.
17. Gurov, E.P., Shekhunova, S.B. and Permyakov, V.V. (2013), *Lunar and Planet. Sci. Conf. Abstr.*, 44, #1217.
18. Jolley, D.W., Gilmour, I. and Gurov, E. (2010), *Geology*, Vol. 38, pp. 835-838.
19. Kelley, S.P. and Gurov, E.P. (2002), *Meteorit. and Planet. Sci.*, Vol. 37, pp. 1031-1043.
20. McDonald, I., Koeberl, C. and Gurov, E.A. (2009), *Lunar and Planet. Sci. Conf. Abstr.*, 40, #1252.
21. Montanari, A. and Koeberl, C. (2000), Springer, Berlin, 364 p.
22. Palme, H. (1982), *Geological Implications of Impacts of large Asteroids and Comets on Earth*, Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., No 190, in Silver, L.T. and Schultz, P.H. (eds), pp. 223-233.
23. Palme, H., Janessens, M.J. and Takahashim, H. (1978), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 42 No 3, pp. 313-323.
24. Ryder, G. (1996), The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history, in Ryder, G., Fastovsky, D. and Gartner, S. (eds), pp. 31-38.
25. Schmidt, G., Palme, H. and Kratz, K.L. (1995), *Meteoritics*, Vol. 30, pp. 573-574.
26. Stahle, V. (1972), *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol. 17, pp. 275-293.

Received 26.12.2013

Є.П. Гуров, В.В. Пермяков

Інститут геологічних наук НАН України
01601, м. Київ, Україна, вул. О. Гончара, 55-б
E-mail: yevgeniy.gurov@gmail.com

СУЛЬФІДИ В УДАРНО-РОЗПЛАВЛЕНИХ ПОРОДАХ БОЛТИСЬКОЇ ІМПАКТНОЇ СТРУКТУРИ

Проведено електронно-мікроскопічні дослідження акцесорної сульфідної мінералізації у складі ударно-розплавлених порід Болтиської імпактної структури Українського щита. Найпоширенішим сульфідом є гексагональний піротин, що утворює сферули та таблитчасті кристали розміром до 30 мкм у склаватій матриці розплавних імпактитів. Основна частина сферул — це високотемпературний піротин $Fe_{0,88}S_{1,00}$, у якому розповсюдженні ділянки неправильної форми з підвищеним вмістом нікелю та міді. Okремі точкові аналізи сферул вказують на вміст у мінералі деяких елементів платинової групи (ЕПГ) у кількості до десятих часток процента. Сканування зерен піротину за розрізами доводить їх забагачення ЕПГ у два-четири рази порівняно з вмісною матрицею. Сфалерит у розплавних імпактитах утворює зерна неправильної форми зі вмістом заліза до 5 мас. %. У складі сфалериту встановлено вміст ЕПГ у декілька разів вищий, ніж у матриці. Точковий мікрозондовий аналіз дозволив встановити наявність окремих ЕПГ у мінералі (до 0,1 мас. %). Проведені дослідження підтверджують роль сульфідів у складі ударно-розплавлених порід як концентраторів нікелю та ЕПГ, імовірним джерелом яких була речовина ударника, що утворив Болтиську імпактну структуру.

Ключові слова: імпактна структура, ударно-розплавлена порода, акцесорій, сульфід, піротин, нікель, платиноїд.

Ye.P. Gurov, V.V. Permyakov

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine
55-б, О. Honchar str., 01601, Kyiv, Ukraine
E-mail: yevgeniy.gurov@gmail.com

SULFIDES IN IMPACT MELT ROCKS OF THE BOLTYSH IMPACT STRUCTURE

The Boltysh impact structure, 24 km in diameter, is located in the central part of the Ukrainian Shield. The structure was formed 65.17 ± 0.64 Ma in the Precambrian crystalline rocks of the shield. The circular sheet of impact melt rocks, 12 km in diameter and about 220 m thick, occupies the central deepest part of the crater around the central high. The composition and structure of melt sheet are known mainly from two boreholes No 11475 and No 50 located in the SW area of the crater. The melt sheet is composed of two horizons. The lower one, up to 140 m thick, is com-

posed of glassy matrix melt rocks with microliths of feldspars and orthopyroxene. The upper horizon, to 80 m thick, is composed of microliths of feldspars and completely chloritized pyroxene in cryptocrystalline matrix. The electron microscopy investigation of accessory sulfide mineralization in the impact melt rocks of the Boltysh structure was made. Pyrrhotite is the most abundant sulfide mineral that occurs in the melt rocks of the lower horizon of the sheet. Pyrrhotite forms spherules and hexagonal crystallites up to 30 μm in diameter, while the predominant part of its segregations is presented by the high-temperature hexagonal pyrrhotite $\text{Fe}_{0.88}\text{S}_{1.00}$; some areas in its spherules discover their enrichment in nickel and copper. The content of the platinum group elements (PGE) to 0.1n % was determined in some points of pyrrhotite spherules. The scanning of pyrrhotite segregations constantly shows their enrichment in the PGE from 2 to 4 times relative to their

content in surrounding matrix of impact melt rocks. Sphalerite forms rare grains and segregations in the impact melt sheet. Iron content up to 5 % is the main admixture of the mineral composition. The content of the PGE to 0.1n — 0.01n % was determined by the point microprobe analyses in some areas of sphalerite grains and segregations. The enrichment of sphalerite in the PGE also is confirmed by scanning of the electron profiles of its grains that shows the enrichment of the composition of mineral in the PGE relatively to their content in matrix of impact melt rocks. The high content of the PGE and nickel in the composition of sulfide minerals from impact melt rocks confirms their role in the concentration of those elements as the tracks of the matter of impactor of the Boltysh structure.

Keywords: impact structure, impact melt rock, accessory mineral, sulfide, pyrrhotite, nickel, platinum group element.

УДК 553.31 (477.63)

Е.О. Беспояско

Публічне акціонерне товариство

"Інгулецький гірничо-збагачувальний комбінат" (ПАТ "ІнГЗК")

50064, м. Кривий Ріг, Україна, вул. Рудна, 47

E-mail: bespoyasko-ea@ingok.com.ua

МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗАЛІЗНИХ РУД КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ У СВІТЛІ ЗБІЛЬШЕННЯ ЇХ КОНДИЦІЙНИХ ЗАПАСІВ

Залізорудна товща Криворізького басейну характеризується складною геологічною будовою та рудними покладами, що мають різне походження, масштаб, умови залягання, мінеральний склад і якість руд. За вмістом заліза руди Криворізького басейну поділяють на два класи: багаті залізні руди (загальний вміст заліза перевищує 46 мас. %); бідні залізні руди (загальний вміст заліза нижчий за 46 мас. %), які потребують збагачення. Багаті залізні руди за умовами утворення та мінеральним складом поділяються на три види: і бурозалізнякові, магнетитові, гематитові. Промислову цінність на сьогодні мають лише багаті гематитові руди, а перші два види вже повністю відпрацьовані. За умовами утворювання і мінеральним складом бідні залізні руди поділяються на два види: магнетитові руди — магнетитові кварцити, гематитові руди — гематитові кварцити. Магнетитові кварцити розробляють п'ять гірничозбагачувальних комбінатів Кривбасу. Гематитові кварцити на даний час не розробляють, але дослідження, здійснені протягом останніх років, свідчать що з них можна отримувати залізорудний концентрат з вмістом заліза понад 65 мас. %. Залучення до експлуатації та переробки втрачених багатих залізних і бідних гематитових руд, запаси яких становлять 35—50 млрд т, дозволить значно збільшити запаси кондиційних залізних руд Криворізького басейну, а також вирішити низку економічних, екологічних та соціальних питань.

Ключові слова: Криворізький басейн, багаті залізні руди, бідні залізні руди, мінеральний склад, гематитова руда, магнетитова руда, родовище.

Вступ. Залізорудна товща Криворізького басейну характеризується складною геологічною будовою, що формувалась під впливом багатьох геологічних процесів: седиментації, діагенезу, динамотермального та інших видів метаморфізму, натрієвого та інших видів метасоматозу, різних за природою і характером прояву гідротермальних процесів, гіпергенезу тощо. На різних стадіях утворення залізорудної товщи ці геологічні процеси зумовили утворення рудних покладів, що мають різне походження, масштаб, умови залягання, мінеральний склад і якість руд. Ці характеристики обумовлюють вибір способу їх видобутку та переробки, тож на всіх гірничодобувних підприємствах, розташованих уздовж Криворізької структури (рисунок), приділяють особливу увагу вивченю наведених характеристик руд.

© Е.О. БЕСПОЯСКО, 2014

Мета роботи — складання узагальненої мінералогічної характеристики залізних руд Криворізького басейну та визначення серед них найбільш перспективних для поповнення вичерпаных запасів залізорудних родовищ регіону. Автором охарактеризовані сучасний стан мінерально-сировинної бази гірничодобувних підприємств, класифіковані залізні руди за мінеральним складом і вмістом корисного компонента (Fe) та виділені найбільш перспективні, які зможуть найближчим часом суттєво збільшити промислові запаси залізорудної сировини.

Результати роботи. За вмістом заліза руди Криворізького басейну поділяють на два класи: 1) багаті залізні руди (загальний вміст заліза перевищує 46 мас. %); бідні залізні руди, які потребують збагачення (загальний вміст заліза нижчий за 46 мас. %).

Багаті залізні руди належать до найбільш повно і всебічно вивчених геологічних об'єктів

ISSN 0204-3548. Mineral. Journ. (Ukraine). 2014. 36, No 3

Криворізького басейну [1, 2, 6]. За умовами утворення та мінеральним складом руди цього класу поділяються три види: бурозалізнякові, магнетитові, гематитові.

Багаті бурозалізнякові руди присутні у верхніх частинах розрізу кори вивітрування залізистих порід. Найбільш характерним місцем їхньої локалізації є кора вивітрування сланців і магнетит-силікатних кварцитів, меншою мірою — силікат-магнетитових, магнетитових, залізнослюдко-магнетитових кварцитів. Мінеральний склад їх дисперсногематит-магнетит-гетитовий, гетит-магнетит-дисперсногематитовий з домішкою каолініту та інших гіпергенних силікатів. Руди цього виду видобувалися відкритим способом у перших кар'єрах у межах Саксаганської, Лихманівської, Ганнівської залізорудних смуг Криворізького басейну. На сьогодні поклади бурозалізнякових руд майже повністю відпрацьовані, запаси вичерпані та не розробляються, а рудні тіла, що залишились, зазвичай незначного розміру та не мають промислової цінності.

Багаті магнетитові руди розроблялися підземним способом переважно в Інгулецькому, Первомайському, Жовторіченському рудниках у 1940—1980-х рр. Генетично і просторово вони пов’язані з зонами метасоматичних перетворень залізистих кварцитів саксаганської світи: з карбонатними метасоматитами пов’язані багаті магнетитові руди Інгулецького родовища, з натрієвими метасоматитами — Первомайського та Жовторіченського [3, 6]. Мінеральний склад магнетитових руд різноманітний: окрім магнетиту і залізної слюдки наявні реліктовий кварц і новостворені кальціймагнезіальні та залізисті карбонати, хлорит (Інгулецьке родовище) або рибекіт, егірин, тетраферібіотит, селадоніт та ін. (Первомайське і Жовторіченське родовища). Зараз багаті магнетитові руди не видобуються у зв’язку з вичерпанням запасів і глибоким заляганням рудних покладів (1000—1500 м і більше). Дрібні тіла цих руд та ті, що були втрачені під час видобутку, відпрацьовуються разом із вмісними покладами бідних магнетитових руд (магнетитових кварцитів) у кар’єрах Північного та Інгулецького гірничозбагачувальних комбінатів (ГЗК), шахти "Нова" (м. Жовті Води).

Багаті гематитові руди за мінеральним складом поділяються на чотири основні різновиди: мартитові і залізнослюдко-магнетитові ("синьки"), дисперсногематит-магнетитові і диспер-

сногематит-залізнослюдко-магнетитові ("фарбосиньки"), мартит-дисперсногематитові, каолініт-магнетит-дисперсногематитові ("синько-фарби"), каолініт-дисперсногематитові ("фарби").

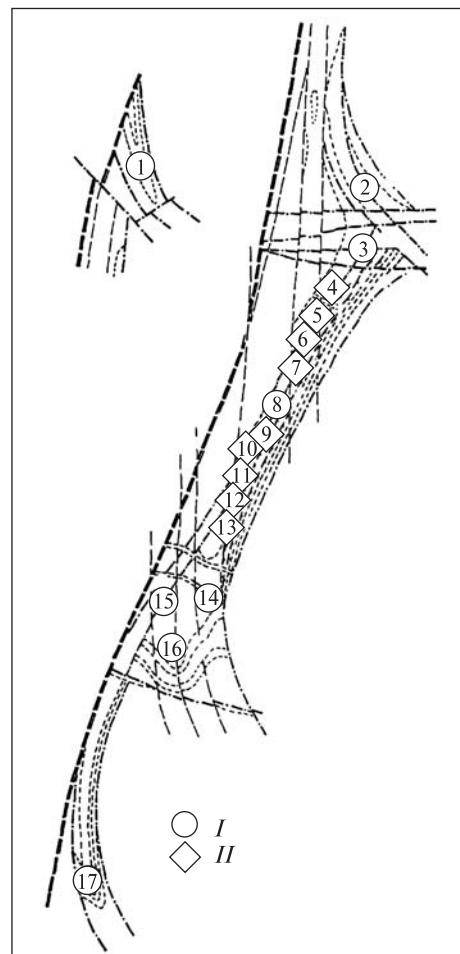


Схема розташування основних залізорудних родовищ Криворізького басейну: I — родовища бідних залізних руд; II — родовища багатих залізних руд. Родовища: 1 — Жовторіченське; 2 — Ганнівське; 3 — Первомайське; 4 — шахти ім. В.І. Леніна; 5 — шахти "Гвардійська"; 6 — шахти "Ювілейна"; 7 — шахти ім. М.В. Фрунзе; 8 — Глеюватське; 9 — шахти "Октябрська"; 10 — шахти "Більшовик"; 11 — шахти "Родина"; 12 — рудника ім. С.М. Кірова; 13 — шахти "Гігант-Глибока"; 14 — Новокриворізьке; 15 — Валевкінське; 16 — Скелюватське-Магнетитове; 17 — Інгулецьке

Scheme of an arrangement of the main iron ore deposits of the Kryyyi Rih basin: I — low grade iron ore deposits; II — high grade iron ore deposits. Deposits: 1 — Zhovtorichenske; 2 — Hannivka; 3 — Pervomayske; 4 — mine im. V.I. Lenina; 5 — mine "Gvardiyska"; 6 — mine "Yubileyna"; 7 — mine im. M.V. Frunze; 8 — Hleyuvatka; 9 — mine "Oktyabriska"; 10 — mine "Bilshovyk"; 11 — mine "Rodina"; 12 — mine im. S.M. Kirova; 13 — mine "Gigant-Gluboka"; 14 — Novokryvorizhia; 15 — Valyava; 16 — Skelyuvate-Magnetite; 17 — Ingulets

Мартитові і залізнослюдко-мартитові руди є продуктом перетворення первинних магнетитових та залізнослюдко-магнетитових руд, що складають центральні зони залізистих горизонтів саксаганської світи, під дією лужних розчинів гіпергенного [5] або, на думку інших авторів, гідротермально-метаморфічного [1] походження. Під впливом розчинів відбувалося розчинення кварцу та силікатів і винесення за межі рудних покладів кремнезему, глинозему та інших нерудних компонентів. Залізо за таких умов накопичувалось у зонах рудоутворення. Змінювалися тільки валентність заліза (двовалентне переходить в тривалентне) і його мінеральні форми (відбувається заміщення магнетиту гематитом (мартитом), а карбонатів, що містять залізо, і силікатів – дисперсним гематитом). Інтенсивність виносу нерудних компонентів обумовлювала якість руд і масштаби рудних покладів. Основними мінералами руд цього різновиду є мартит, реліктові залізна слюдка і кварц, у незначній кількості (не більше 5 об'єм. %) наявний дисперсний гематит – продукт заміщення залізовмісних силікатів і карбонатів, що в невеликій кількості є у вихідних залізистих кварцитах. На нижніх гіпсометричних горизонтах рудних покладів (понад 500–700 м), де сьогодні тривають експлуатаційні роботи, в мартитових і залізнослюдко-мартитових рудах зафіковано реліктовий магнетит (кількість поступово зростає з глибиною) і деякі епігенетичні мінерали (залізистий тальк, мінесотаїт, серпентин, залізисті та магнезіально-кальцієві карбонати, апатит, пірит, марказит, вторинний кварц) [2, 6].

Дисперсногематит-мартитові та дисперсногематит-залізнослюдко-мартитові руди ("фарбо-синьки") формувалися аналогічно "синькам". Однак вихідними породами для них були силікат-магнетитові, силікат-карбонат-магнетитові кварцити, властиві проміжним зонам залізистих горизонтів саксаганської світи. Руди цього різновиду можуть містити до 3–4 об'єм. % каолініту, який є продуктом розкладання глиноземвмісних силікатів (хлориту, біотиту та ін.) під час рудоутворення. Епігенетичні мінерали цього виду руд аналогічні мартитовим рудам. Таким чином, основними рудоутворювальними мінералами тут є мартит і дисперсний гематит. У підпорядкованій кількості є реліктові залізна слюдка, кварц, новоутворений каолініт. Серед другорядних мінералів – гетит, дисперсний гетит, карбонати, мінесота-

їт, серпентин, каолініт, апатит, пірит, марказит та ін.

Мартит-дисперсногематитові, каолініт-мартит-дисперсногематитові руди є продуктом змін магнетит-силікатних, магнетит-силікат-карбонатних кварцитів периферійних зон залізистих горизонтів саксаганської світи. Від "фарбо-синьок" відрізняються кількісним переважанням дисперсного гематиту над мартитом та підвищеним вмістом каолініту. За іншими показниками також є проміжними між "фарбо-синьками" і "фарбами".

Каолініт-дисперсногематитові, дисперсногематитові руди у процесі рудогенезу формувалися за рахунок прилеглих до залізистих горизонтів пластів сланців різного складу. У межах родовищ Саксаганської залізорудної смуги (Центральний залізорудний район Кривбасу) відзначається заміщення "фарбами" деяких сланцевих горизонтів саксаганської світи на їх повну потужність (переважно четвертий, п'ятий і шостий сланцеві горизонти). Руди характеризуються кількісною перевагою дисперсного гематиту. Вміст каолініту від 2–3 до 15–20 і більше об'єм. %. Вміст реліктового кварцу зазвичай не перевищує 7–10 %. З другорядних мінералів встановлено мартит, гетит, дисперсний гетит, марказит, пірит та ін.

За реальних умов у межах рудних покладів, що відпрацьовують сьогодні, у різній кількості присутні всі чотири мінеральні різновиди багатих гематитових руд. Внаслідок цього товарні багаті руди цього виду мають проміжний мінеральний склад, визначений співвідношенням їхніх різновидів у межах рудних тіл, що відпрацьовують гірничодобувні підприємства Кривбасу.

Загальні запаси багатих руд шахт та рудників басейну – понад 1 млрд т [3, 8], але видобуток ускладнений значною глибиною залягання (1000–1500 м) та технологічними втратами руди у ході видобутку (15–20 мас. %), що поступово наближує рентабельність видобутку до економічно доцільного мінімуму та суттєво зменшує їхні промислові запаси у порівнянні з оціненими. Дослідження, що проводяться з кінця ХХ ст., свідчать, що істотно покращити економічні показники видобутку багатих гематитових руд та збільшити їх запаси можна шляхом залучення до відпрацювання втрачених під час видобутку покладів багатих залізних руд [4].

Бідні залізні руди за умовами утворювання і мінеральним складом поділяють на два види:

магнетитові руди — магнетитові кварцити, гематитові руди — гематитові кварцити.

Магнетитові кварцити — метаморфічні породи, що складають пластові тіла залізистих горизонтів саксаганської світи, які розробляють переважно відкритим способом. Їх перероблюють збагачувальні фабрики п'яти ГЗК Кривбасу, що випускають з них магнетитовий концентрат, окатиші, агломерат. Через особливості прояву аутигенної мінералогічної зональності залізорудних товщ родовищ, різний ступінь динамотермального метаморфізму залізистих порід і інтенсивність епігенетичних гідротермальних, метасоматичних, гіпергенних процесів виділяють близько 50 мінеральних різновидів: магнетитові, залізнослюдко-магнетитові, сидерит-хлорит-магнетитові, кумінгтоніт-магнетитові, рибекіт-магнетитові, рибекіт-магнетит-єгіринові тощо [2, 6]. Загальні розвідані запаси магнетитових кварцитів у межах родовищ ГЗК оцінюють у 5—6 млрд т. Глибина кар'єрів, де їх видобувають, наближається до 400 м, що потребує поступового збільшення об'єму виймки та складування у відвали розкривних порід і збільшує собівартість видобутку магнетитових кварцитів.

Гематитові кварцити — продукт гіпергенних змін магнетитових кварцитів. Магнетит був заміщений мартитом, залізисті карбонати і силікати — дисперсним гематитом ("гідрогематитом"), а залізна слюдка і кварц збереглися як реліктові мінерали. Гематитовими кварцитами складені верхні (глибина близько 100 м і більше) частини залізистих горизонтів саксаганської світи, що виходять на поверхню, або прилеглі до поверхні контакту залізорудної товщі і кайнозойського осадового чохла Криворізького басейну. Уздовж зон підвищеної тріщинуватості магнетитових кварцитів процес заміщення бідних магнетитових руд гематитовими поширився на глибину 2000 і більше метрів. Розвідані запаси та прогнозні ресурси в межах гірничих відводів рудників і шахт становлять, за різними оцінками, від 35 до 50 млрд т. Гематитові кварцити зараз не розробляють, але дослідження, проведені останніми роками [3, 7, 9], свідчать, що з них можна отримувати високоякісний залізорудний концентрат з вмістом заліза понад 65 мас. %. Основною проблемою у вирішенні цього питання є вибір економічно доцільної технології збагачення бідних гематитових руд. Характерна особливість гематитових кварцитів — те, що вони є

вмісними породами для багатих гематитових руд. Переробка гематитових кварцитів дозволить видобувати некондиційні за потужністю та втрачені під час видобутку багаті руди, що суттєво підвищить ступінь їх вилучення з надр.

Висновок. Запаси багатих залізних руд та магнетитових кварцитів дозволяють з достатньою достовірністю планувати роботу гірничодобувних та збагачувальних комбінатів на період 10—30 рр. Для впевненого розвитку гірничодобувних підприємств басейну потрібно вирішувати проблему пошуку нових видів мінеральної залізорудної сировини, використання якої було б економічно доцільним. Розв'язати цю проблему можна шляхом експлуатації та переробки втрачених багатих залізних і бідних гематитових руд, запаси яких становлять 35—50 млрд т. Це дозволить значно збільшити запаси кондиційних залізних руд, видобувати некондиційні за потужністю та втрачені під час видобутку багаті руди, суттєво подовжити термін експлуатації гірничодобувних та збагачувальних підприємств Криворізького басейну, а також вирішити низку економічних, екологічних та соціальних питань регіону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Акименко Н.М., Белевцев Я.Н., Горошников Б.И., Дубинкина Р.П., Іщенко Д.И., Каршенбаум А.П., Куличев М.П., Лященко К.П., Максимович В.Л., Скуридин С.А., Сироштан Р.И., Тохтуев Г.В., Фоменко В.Ю., Щербакова К.Ф. Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна. — М. : Госгеолтехиздат, 1957. — 280 с.
2. Белевцев Р.Я., Беляев О.Я., Ветренников В.В., Володичев О.И., Голованова Л.С., Дудко В.С., Клейн В.М., Кортикова Л.П., Кравченко Г.Л., Курлов Н.С., Лебедев И.П., Луговая И.П., Найденов И.В., Пап А.М., Петерсель В.Х., Решетняк В.В., Скорбун Г.В., Спивак С.Д., Степченко С.Б., Чубаров В.М., Шаркин О.П., Яковлев Б.Г. Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Метаморфизм. — Киев : Наук. думка, 1989. — 148 с.
3. Беспояско Э.А., Евтюхов В.Д., Евтюхов Е.В. Минерально-сыревая база горнообогатительных предприятий Криворожского бассейна // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 4 — С. 66—72.
4. Евтюхов В.Д., Беспояско Е.О., Ковалчук Л.М., Філенко В.В., Мельникова М.М. Прикладна мінералогія багатих гематитових руд "втрачених" покладів Інгулецького родовища (Криворізький басейн) // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2011. — 8. — С. 58—61.
5. Коржинский Д.С. Связь богатых руд Кривого Рога с процессами коры выветривания. — М. : Изд-во АН СССР, 1956. — № 2. — С. 239—243.

6. Лазаренко Е.К., Гершойг Ю.Г., Бучинская Н.И., Белевцев Р.Я., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Галий С.А., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Мельник Ю.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Пирогов Б.И., Туркевич Г.И. Минералогия Криворожского бассейна. — Киев : Наук. думка, 1977. — 543 с.
7. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Юшин А.А. Новые энерго- и материалосберегающие технологии создания железорудных концентратов из окисленных и дисперсных железных руд // II Міжнар. наук.-техн. конф. "Геомеханічні аспекти та еколо-гічні наслідки відпрацювання рудних покладів": Зб. наук. пр. Криворіз. нац. ун-ту (21–22 груд. 2012 р.). — Кривий Ріг, 2012. — С. 197–198.
8. Рудько Г.І., Плотников О.В., Радованов С.В. Геологія окислених кварцитів залізорудних родовищ Криворізького басейну. — К., 2013. — 390 с.
9. Самоткал Э.В., Заболотный С.А., Величко Ю.В., Ширяев А.А., Ботвиннико В.В., Ширяев А.А. Сухая магнитная сепарация некондиционных гематит-маргитовых руд — путь к увеличению производства товарной продукции на шахтах Криворожского бассейна // V Конгр. обогатителей стран СНГ : Сб. материалов Моск. ин-та стали и сплавов (23–25 марта 2005 г.). — М., 2005. — Т. III. — С. 211–213.

Надійшла 11.02.2014

Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O. and Yushin, A.A. (2012), *Proceedings of the 2th International Scientific and Technical Conference "Geochemical aspects and environmental effects working out ore deposits"*, December 21-22, 2012, Kryvyi Rih National University, Ukraine, Kryvyi Rih, pp. 197-198.

7. Rudko, G.I., Plotnikov, O.V. and Radovanov, S.V. (2013), *Geology of oxidized quartzites of iron-ore deposits within the Kryvyi Rih basin*, "Bukrek" Publ. House, Kiev, 390 p.
8. Samotkal, E.V., Zabolotny, S.A., Velichko, Yu.V., Shirayev, A.A., and Botvinniko, V.V. (2005), *Proceedings of the 5th Congress of dressers of CIS countries*, March 23-25, 2005, Moscow In-t of Steel and Alloys, Vol. III, Moscow, pp. 211-213.

Received 11.02.2014

Э.А. Беспояско

Публичное акционерное общество "Ингулецкий горно-обогатительный комбинат" (ПАО "ИнГОК") 50064, г. Кривой Рог, Украина, ул. Рудная, 47
E-mail: bespoyasko-ea@ingok.com.ua

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД КРИВОРОЖСКОГО БАССЕЙНА В СВЕТЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ИХ КОНДИЦИОННЫХ ЗАПАСОВ

Железорудная толща Криворожского бассейна характеризуется сложным геологическим строением ирудными залежами, имеющими различное происхождение, масштаб, условия залегания, минеральный состав и качество руд. По содержанию железа руды Криворожского бассейна делятся на два класса: богатые железные руды (общее содержание железа превышает 46 мас. %), бедные железные руды (общее содержание железа ниже 46 мас. %), требующие обогащения. Богатые железные руды по условиям образования и минеральному составу делятся на три вида: бурожелезняковые, магнетитовые, гематитовые. Промышленную ценность на сегодняшний день имеют только богатые гематитовые руды, а первые два вида уже полностью отработаны. По условиям образования и минеральному составу бедные железные руды делятся на два вида: магнетитовые — магнетитовые кварциты, гематитовые — гематитовые кварциты. Магнетитовые кварциты разрабатываются пятью горнообогатительными комбинатами Кривбасса. Гематитовые кварциты в настоящее время не разрабатываются, но исследования, проводимые в последние годы, свидетельствуют о том, что из них можно получать железорудный концентрат с содержанием железа более 65 мас. %. Вовлечение в эксплуатацию и переработку утраченных богатых железных и бедных гематитовых руд, запасы которых оцениваются от 35 до 50 млрд т, позволит значительно увеличить запасы кондиционных железных руд Криворожского бассейна, а также решить ряд экономических, экологических и социальных вопросов.

Ключевые слова: Криворожский бассейн, богатые железные руды, бедные железные руды, минеральный состав, гематитовая руда, магнетитовая руда, месторождение.

REFERENCES

1. Akimenko, N.M., Belevtsev, Ya.N., Goroshnikov, B.I., Dubinkina, R.P., Ishchenko, D.I., Karshenbaum, A.P., Kulishov, M.P., Ljashchenko, K.P., Maksimovich, V.L., Skuridin, S.A., Siroshyan, R.I., Tohtuev, G.V., Fomenko, V.Yu. and Shcherbakova, K.F. (1957), *Geological structure and iron ores of the Krivorozhsky pool*, Gosgeoltekhnizdat Press, Moscow, 280 p.
2. Belevtsev, R.Ya., Belyaev, O.Ya., Vetrrennikov, V.V., Volodichev, O.I., Golovanova, L.S., Dudko, V.S., Klein, V.M., Kortikova, L.P., Kravchenko, G.L., Kurlov, N.S., Lebedev, I.P., Lugovaia, I.P., Naidenov, I.V., Pap, A.M., Petersell, V.H., Reshetniak, V.V., Skorobun, G.V., Spivak, S.D., Stepchenko, S.B., Chubarov, V.M., Sharikin, O.P. and Yakovlev, B.G. (1989), *Ferriferous and siliceous formations of the Precambrian of the European part of the USSR. Metamorphism*, Nauk. dumka Press, Kiev, 148 p.
3. Bespoinasko, E.A., Evtekhov, V.D. and Evtekhov, E.V. (2013), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 35 No. 4, Kiev, pp. 66-72.
4. Evtekhov, V.D., Bespoinasko, E.A., Kovalchuk, L.M., Filenko, V.V. and Melnikova, M.M. (2011). *Proceedings of the Ukrainian mineralogical society*, Vol. 8, Kiev, pp. 58-61.
5. Korzhinsky, D.S. (1956), *Communication of high grade ores of Krivoi Rog with processes of weathering crust*, Acad. Sci. of USSR Press, No. 2, Moscow, pp. 239-243.
6. Lazarenko, E.K., Gershoyg, Yu.G., Buchinskaya, N.I., Belevtsev, R.Ya., Voznyak, D.K., Galaburda, Yu.A., Galli, S.A., Kvasnytsya, V.N., Kulchytska, A.A., Melnik, Yu.P., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I., Pirogov, B.I. and Turkevich, G.I. (1977), *Mineralogy of the Krivoy Rog basin*, Nauk. dumka Press, Kiev, 543 p.

E.A. Bespoyasko

Public Joint Stock Company "Ingulets Iron Ore Enrichment Works" (PJSC "INGULETS GOK")
47, Rudna str., Kryvyi Rih, Dnipropetrov'sk Region,
Ukraine, 50064
E-mail: bespoyasko-ea@ingok.com.ua

MINERALOGICAL FEATURES OF IRON ORES OF THE KRYVYI RIH BASIN IN THE LIGHT OF A DECREASE OF THEIR CONDITIONAL RESERVES

Iron ore thickness of the Kryvyi Rih basin is characterized by a complex geological structure which was formed under the influence of many geological processes that caused formation of ore deposits which are of different origin, have different scales, bedding conditions, mineral structure and quality of ores. These characteristics define the ways of mining and processing of iron ores, therefore at all mining enterprises of Kryvbas their studying is attached great importance. The purpose of work is to outline the generalized mineralogical characteristic of iron ores of the Kryvyi Rih basin and to determine the most perspective of them for completion of the settled resources. According to the content of iron the ore divided in two classes: 1) high grade iron

ores (the total content of iron exceeds 46 wt. %), 2) the low grade iron ores demanding enrichment (the total content of iron is lower than 46 wt. %). High grade iron ores upon the terms of formation and according to mineral structure are divided in three types: 1) high grade limonite, 2) high grade magnetite, 3) high grade hematite. The first two types are already completely mined therefore only rich hematite ores are of industrial value today. Under the terms of formation and according to mineral structure poor iron ores are divided in two types: 1) low grade magnetite ores — magnetite quartzites, 2) low grade hematite ores — hematite quartzites. Magnetite quartzites are mined by two mining and processing enterprises of Kryvbas. Hematite quartzites are not mined now, but the researches conducted in recent years testify that it is possible to obtain the iron ore concentrate from them with iron content more than 65 wt. %. The involvement in operation of the lost high grade iron ores and low grade hematite ores, which resources are estimated as 35 to 50 billion t, will allow: the considerable increase of resources of the standard iron ores of the Kryvyi Rih basin, and solution of a number of economic, environmental and social problems.

Keywords: Kryvyi Rih basin, high grade iron ores, low grade iron ores, mineral structure, hematite ore, magnetite ore, deposit.

УДК 549.731.13.057 : 544.178

О.М. Пономаренко¹, В.П. Іваницький¹,
О.Б. Брик¹, Н.О. Дудченко¹, Е.В. Польшин²

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

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Вернадського, 36

ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИРОДНИХ ОКСИДІВ ТА ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА З АНТИФЕРОМАГНІТНОЮ СТРУКТУРОЮ В ФЕРИМАГНІТНІ ОКСИДИ ЗАЛІЗА ТЕРМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ІОНІВ ЗАЛІЗА КРОХМАЛЕМ

За допомогою методів РФА, магнітних вимірювачів та мессбауерівської спектроскопії досліджено перетворення (омагнічування) гематиту та гетиту — мінеральних складових окиснених залізних руд — у магнетит шляхом їх термічної обробки в діапазоні температури 300—650 °C у присутності крохмалю. Процеси омагнічування вивчені на прикладі багатої залізослюдко-мартитової руди та бурого залізняку із криворізьких родовищ. Два зразки були представлена сумішшю кварцу і гематиту, третій — кварцу, гематиту і гетиту. Присутність антиферомагнітних мінералів в окиснених залізних рудах істотно знижує рентабельність їх використання для виготовлення рудних концентратів, а також погіршує екологічні проблеми залізорудних регіонів через збільшення об'єму відходів. Показано можливість ефективного перетворення мінералів з антиферомагнітною структурою в магнетит. Вихід реакції перетворення залежить від співвідношення мінеральних складових у вихідній сировині та активності кожної із них у реакції відновлення іонів Fe^{3+} . Гетит, порівняно з гематитом, характеризується меншою енергією активації реакції відновлення Fe^{3+} в його структурі. Результати можуть бути використані під час розробки ефективних технологій збагачення залізних руд для виготовлення рудних концентратів.

Ключові слова: мессбауерівська спектроскопія, окиснені залізні руди, відновлення Fe^{3+} в присутності крохмалю, перетворення гематиту і гетиту в магнетит, енергія активації, технологія збагачення залізних руд.

Вступ. Підвищення ефективності використання залізних руд, зменшення відходів їх цільового використання та шкідливого впливу на довкілля передбачають постійне вдосконалення та впровадження прогресивних технологій їх перероблення та збагачення. Забезпечення найбільш повного та комплексного перероблення мінеральної сировини може бути пов'язано зі зміною структури та магнітних властивостей залізовмісних мінералів — складових відповідних руд. Ці характеристики мінералів під впливом зовнішніх факторів (термічні, радіаційні, ультразвукові та магнітні поля, тиск, окисно-відновне середовище, мікроорганізми і т. д.) можуть бути докорінно змінені [1, 3—7]

та ін.]. Процеси трансформації структури та магнітних характеристик суттєво залежать від розміру частинок, хімічного складу, особливостей кристалічної гратки вихідних мінералів та фізико-хімічних умов. Підвищення рентабельності переробки високодисперсних окиснених залізних руд для підготовки рудних концентратів та зменшення об'єму технологічних відходів можуть бути досягнуті завдяки впровадженню розробленого нами способу омагнічування складових цих руд (оксидів і гідроксидів заліза з антиферомагнітною структурою) для магнітної сепарації шляхом їх термічної обробки в присутності крохмалю [10]. Деякі результати вивчення застосування цього способу перетворення нанорозмірних природних та синтетичного гетитів ($\alpha\text{-FeOOH}$) — мінералів з антиферомагнітною структурою — в фе-

© О.М. ПОНОМАРЕНКО, В.П. ІВАНИЦЬКИЙ,
О.Б. БРИК, Н.О. ДУДЧЕНКО, Е.В. ПОЛЬШИН, 2014

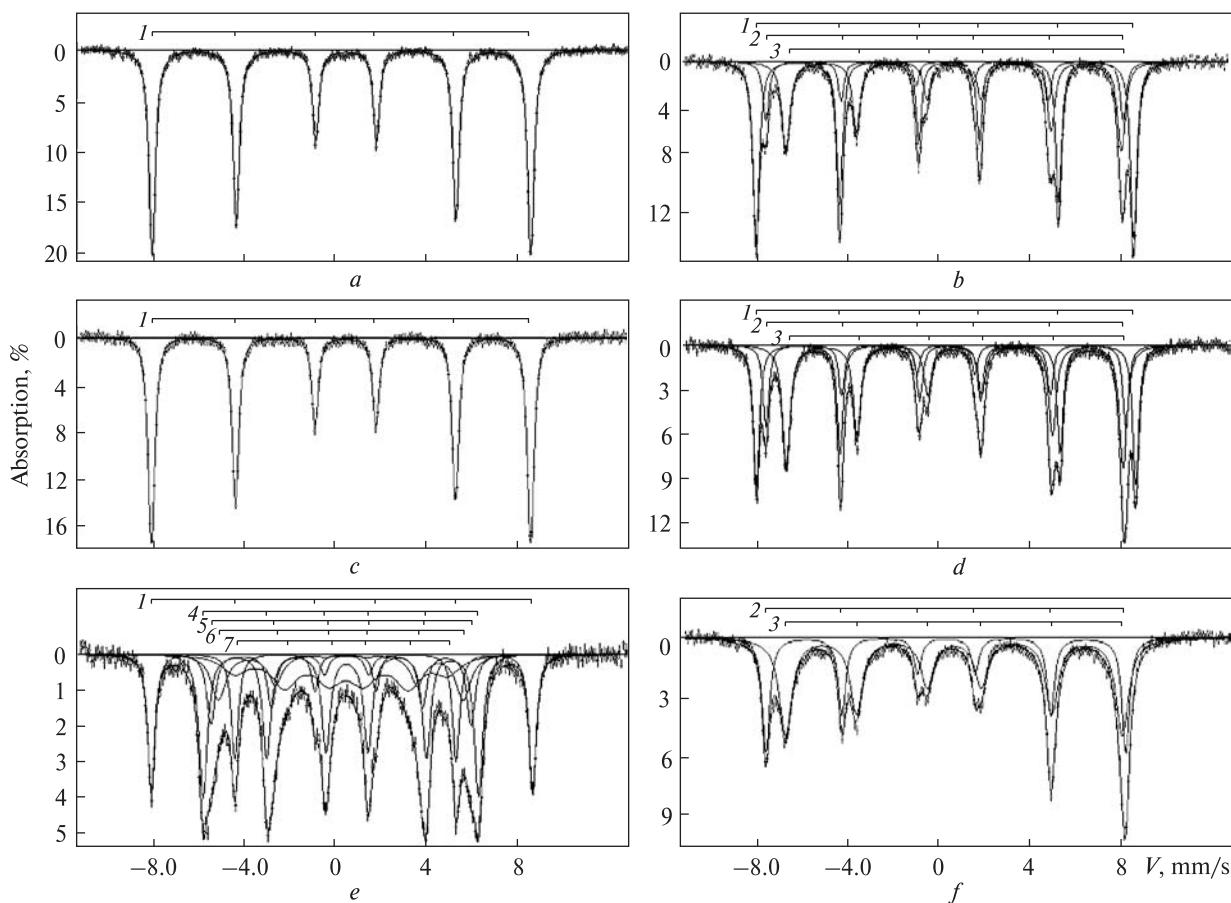
римагнітні магнетити (Fe_3O_4) опубліковані у роботі [8].

Мета роботи — дослідження впливу певної термічної обробки з крохмалем на фазовий склад та магнітні характеристики зразків багатої залізослюдко-мартитової руди та бурого залізняка із криворізьких родовищ, які складають значну частину відходів залізорудної сировини.

Зразки та методи їх дослідження. Зразки 1 і 2 багатої залізослюдко-мартитової руди представлені частинками розміром менше 0,07 мм. Після відбору в зр. 1 і 2 сильномагнітних частинок мокрим магнітним способом на сепараторі за $B = 0,12$ та 0,5 Тл вони містили 62,5—63,5 та 62,5 % Fe відповідно. Зразок 3 — бурій залізняк верхнього горизонту залізорудного родовища, розмір частинок — <0,1 мм. Термічна обробка зразків проведена в присутності крох-

малю в діапазоні температури 300—650 °C. Для цього наважку ~300 мг ретельно змішували з крохмалем (3 % від загальної ваги зразка) і піддавали термообробці у кварцовому мініреакторі. Проводили нагрів і охолодження зі швидкістю 60—70 °C за хвилину до досягнення постійної намагніченості цільового продукту. Для вивчення зразків застосовано методи: 1) рентгенівського фазового аналізу (РФА) — діагностика фаз; 2) магнітометрії — визначення намагніченості насичення (M_s); 3) мессбауерівської (ядерної гамма-резонансної) спектроскопії на ядрах ^{57}Fe — визначення залізовмісних фаз, валентного, координаційного і магнітного стану катіонів заліза в структурах фаз, що співіснують.

Експериментальні результати та їх обговорення. Результати мінералогічної ідентифікації фаз



МС багатих залізослюдко-мартитових руд та бурого залізняка вихідних (a, c, e) та омагнічених (b, d, f) зр. 1, 2, 3 відповідно. Щітками над спектрами показано положення ліній секстетів поглинання діагностованих фаз: 1 — гематиту; 2, 3 — іонів Fe^{3+} в тетраедрических (A) та суми іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , охоплених електронним обміном, в октаедрических (B) позиціях структури магнетиту відповідно; 4—7 — гетиту

Mössbauer spectra of initial (a, c, e) and transformed (b, d, f) samples 1, 2, 3, respectively, of rich micaceous martite ore and brown iron ore. Position of the absorption sextets of diagnosed phase is shown by dash lines above the spectra: 1 — hematite; 2, 3 — Fe^{3+} ions in tetrahedral (A) position and sum of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, that are covered by electron exchange in octahedral (B) positions of magnetite, respectively; 4—7 — goethite

методом РФА та вимірюв намагніченості насищення вихідних та термооброблених зразків наведені в табл. 1.

Діагностику фаз проводили, відповідно до [11], за міжплощинними відстанями, визначеними за базальними рефлексами дифрактограм.

Визначення намагніченості насищення виконано на магнітометрі з сенсором Холла. Калібрування приладу проведено з використанням еталонного зразка чистого нікелю, намаг-

Таблиця 1. Фазовий склад зразків за даними РФА та результати вимірюв їхньої намагніченості насищення M_s
Table 1. The phase composition of the samples according to the XRD data and results of their saturation magnetization M_s measurements

Зразок	Фазовий склад зразків	M_s , А·м ² /кг
1	Гематит, кварц	<1
1*	Гематит, магнетит, кварц	47
2	Гематит, кварц	<1
2*	Гематит, магнетит, кварц (сліди)	51
3	Гематит, гетит, кварц (~50 %)	<1
3*	Магнетит, кварц	33

П р и м і т к а. * — після термообробки.

N o t e. * — after thermal treatment.

ніченість насищення якого за кімнатної температури становила 54,4 А·м²/кг.

Із табл. 1 видно, що після термообробки зразків у них поряд з фазами, властивими для вихідних зразків (гематит, гетит, кварц), з'являється феромагнетик (магнетит). Він є причиною різкого збільшення значень M_s продукту і розширяє можливості використання магнітної сепарації.

Мессбауерівські спектри (МС) отримані на установці постійних прискорень з використанням джерела ^{57}Co в матриці хрому за кімнатної температури експозиції зразків. Обробка МС виконана за допомогою програми *Univem2*, що реалізує метод найменших квадратів. Інтенсивності ліній поглинання в секстетах магнітного розщеплення попарно 1—6, 2—5 і 3—4 ми вважали однаковими, а півширини всіх шести ліній прирівнювались.

Отримані МС представлені на рисунку, а їхні параметри наведені у табл. 2.

МС вихідних зр. 1 і 2 (рисунок, *a*, *c*) представлені одним секстетом магнітного розщеплення (1), який на підставі порівняння його параметрів з літературними даними [9, 12] віднесений нами до резонансного поглинання гамма-квантів на ядрах Fe^{3+} у структурі гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Таблиця 2 .Параметри МС багатої залізослюдко-мартитової руди, бурого залізняка та їх омагнічених аналогів
Table 2. Mössbauer spectra parameters of rich micaceous martite ore, brown iron ore and their transformed analogues

Зразок	Фаза (позиція)	H_{BH} , кЕ	I3, мм/с	KР, мм/с	Γ , мм/с	S , %	S_A/S_B
1	Гематит	516	0,38	0,20	0,33	100	—
	Гематит	516	0,38	0,19	0,31	51,9	—
	Магнетит (A)	488	0,28	0,01	0,28	15,3	0,47
	(B)	458	0,67	0,00	0,40	32,8	
2	Гематит	516	0,38	0,19	0,35	100	—
	Гематит	516	0,38	0,18	0,31	38,2	—
	Магнетит (A)	490	0,28	0,00	0,30	19,7	0,47
	(B)	459	0,67	0,00	0,40	42,1	
3	Гематит	517	0,37	0,15	0,37	21,9	—
	Гетит (1)	373	0,37	0,25	0,43	24,2	—
	(2)	352	0,38	0,27	0,45	20,6	—
	(3)	331	0,37	0,24	0,79	12,7	—
	(4)	288	0,37	0,23	1,36	20,6	—
3*	Магнетит (A)	489	0,29	0,02	0,39	37,6	0,60
	(B)	458	0,64	0,01	0,68	62,4	

П р и м і т к а. H_{BH} — внутрішнє магнітне поле на ядрі заліза; I3 — ізомерний зсув відносно α -заліза; КР — квадрупольне розщеплення; Γ — напівширина ліній поглинання; S — відносна площа компоненти. Похибка вимірюв H_{BH} — ± 5 кЕ, I3, КР, Γ — $\pm 0,03$ мм/с, S — ± 5 %; * — термооброблені зразки.

N o t e. H_{BH} — inner magnetic field on iron nucleus; I3 — isomeric shift in respect of α -iron; KP — quadrupole splitting; Γ — half-width of absorption lines; S — relative area of the component. Measurement error H_{BH} — ± 5 кЕ, I3, KP, Γ — $\pm 0,03$ mm/s, S — ± 5 %; * — thermally treated samples.

МС термооброблених зр. 1* і 2* (рисунок, *b*, *d*) апроксимовані сумаю трьох секстетів резонансного поглинання, перший з яких (1) з максимальним значенням $H_{\text{вн}} = 516$ кЕ, аналогічно спектрам вихідних зразків, пов'язаний нами з гематитом, а інші, слабко розділені секстети 2 і 3, віднесені до резонансного поглинання гамма-квантів ядрами іонів Fe^{3+} в тетраедричних (*A*) та іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних (*B*) позиціях структури магнетиту (Fe_3O_4) [9, 12, 13]. Утворення магнетиту є результатом термічного відновлення іонів Fe^{3+} у присутності крохмалю та перебудови антиферомагнітної структури гематиту в феримагнітну структуру магнетиту. При цьому внесок магнетиту в сумарні площини МС зр. 1* та 2* складає 48,1 і 61,8 % відповідно. Якщо коефіцієнти резонансного поглинання різновалентних іонів заліза в структурах діагностованих мінералів однакові, то ці цифри відповідають концентраціям заліза в них. Збільшення співвідношення магнетит/гематит у зр. 2 може бути пов'язано зі зменшенням в ньому вмісту кварцу (табл. 1). Збільшення виходу магнетиту корелює зі збільшенням значення M_S у зр. 2. За співвідношенням площин тетра- та октаедричної компонент спектра $S_A/S_B = 0,47$, близьким до значення, властивого стехіометричному магнетиту (0,5), отримані в процесі термообробки магнетити мають склад, близький до стехіометричного.

МС вихідного зр. 3 (рисунок, *e*) апроксимовано сумаю п'яти секстетів магнітного розщеплення. Перший з них, за аналогією зі зр. 1 і 2, відповідає резонансному поглинанню Fe^{3+} у структурі гематиту. Його внесок у остаточний спектр складає ~22 %. Параметри чотирьох інших секстетів характерні для дисперсних гетитів з обводненою структурою, де вода знаходиться в проміжному між хімічнозв'язаним та адсорбованим стані [9]. Кристалохімічну формулу їх можна записати як $\alpha\text{-FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Внесок гетиту в сумарний МС домінує і становить ~78 %. Відомі результати апроксимації обводнених гетитів чотирма секстетами, один із яких пов'язують з основною конфігурацією близького оточення Fe^{3+} (три O^{2-} і три OH-групи), а три інші — з різномовірним виникненням трьох конфігурацій за рахунок слабких водневих зв'язків з молекулами води одного, двох і трьох іонів кисню [2].

МС зр. 3* (рисунок, *f*) апроксимовано сумаю двох секстетів магнітного розщеплення,

параметри яких відповідають резонансному поглинанню на ядрах катіонів заліза в тетра- і октаедричних позиціях структури магнетиту. Це свідчить про повне перетворення залізовмісних фаз з антиферомагнітною структурою — гематиту і гетиту — в феримагнітний магнетит. Більшу реакційну здатність гетиту до перетворення в магнетит, порівняно з гематитом, ми пов'язуємо з присутністю в його структурі молекул води та OH-груп. Ще одним з чинників цього може бути збільшення вагової кількості крохмалю по відношенню до залізовмісних мінералів у вихідній суміші (табл. 1).

Збільшення співвідношення S_A/S_B до рівня 0,6 в МС магнетиту зр. 3*, порівняно з його значенням для стехіометричного магнетиту (0,5), може бути спричинено: 1) окисненням Fe^{2+} в октаедричних позиціях; 2) ізоморфними заміщеннями типу $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Me}$ (метал) в октаедричній підгратці. Оскільки значення магнітного розщеплення в спектрі материнського гематиту (517 кЕ) є максимальним, другий чинник має мінімальний вплив. Це означає, що головним чинником збільшення співвідношення S_A/S_B в МС магнетиту зр. 3* є окиснення заліза в октаедричних позиціях. Найменше значення M_S , порівняно зі зр. 1* і 2*, пояснюються впливом кварцу, вміст якого складає ~50 % від загальної ваги зр. 3* (табл. 1).

Висновки. За допомогою методів РФА, магнітних вимірювань і мессбауерівської спектроскопії досліджено перетворення (омагнічування) мінералів з антиферомагнітною структурою — гематиту та гетиту — в феримагнітний магнетит шляхом їх термічної обробки (нагрів мінеральної речовини в діапазоні 300—650 °C) у присутності крохмалю.

Зразками слугували багаті залізослюдко-мартитові руди та бурий залізняк із криворізьких родовищ. Два вивчених зразки були представлені сумішшю кварцу і гематиту, третій — кварцу, гематиту і гетиту. Присутність цих антиферомагнітних мінералів в окиснених залізних рудах суттєво знижує рентабельність їх використання для створення рудних концентратів, а також створює додаткові екологічні проблеми залізорудних регіонів внаслідок збільшення об'єму відходів.

Показано можливість ефективного перетворення антиферомагнітних мінералів у магнетит. Вихід реакції перетворення залежить від співвідношення мінеральних складових у вихідній сировині та активності кожної із них. За

означених умов омагнічування гетиту характеризується меншою енергією активації процесу, ніж гематиту.

Оптимізація дослідженого процесу омагнічування потребує подальшого детального вивчення чинників, які впливають на його ефективність (розмір наночастинок, дефектність структури, надлишковий вміст кисню, OH-груп та хімічно зв'язаної води, параметри процесу термообробки).

Результати можуть бути використані у процесі розробки ефективних технологій збагачення залізних руд для створення рудних концентратів.

Роботу виконано в рамках науково-технічного проекту НАН України № 11 в 2014 р. та спільного науково-технічного проекту НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень 2014 р. № 15-05-14 (У).

ЛІТЕРАТУРА

1. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елшанский В.А., Иванецкий В.П. Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства осадков // Неорган. материалы. — 2000. — **36**, № 4. — С. 431—439.
2. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразабаева Т.К. Исследование эффекта Мессбауэра в гидрогетите // Кристаллография. — 1970. — **21**, вып. 4. — С. 774—781.
3. Иванецкий В.П., Иванов Б.Н., Ракович Ф.И. Магнетит-гематитовые реакции на контакте с урановыми минералами в натриевых метасоматитах-альбитах // Минерал. журн. — 1992. — **14**, № 3. — С. 40—48.
4. Иванецкий В.П., Матяш И.В., Коваль В.Б., Вознюк П.О. Влияние облучения на превращения гематита в гидротермальных растворах // Минерал. журн. — 1984. — **6**, № 4. — С. 32—36.
5. Коваль В.Б., Иванецкий В.П., Матяш И.В., Вознюк П.О. Экспериментальное изучение взаимодействия гематита с карбонатными растворами // Геол. журн. — 1984. — **44**, № 3. — С. 110—114.
6. Мухамедгалиева А.Ф., Иванецкий В.П., Экономова Л.Н. Изменение валентного состояния железа и намагниченности железистого кварцита, облученного светом лазера на CO₂ // Химия высоких энергий. — 1994. — **28**, № 4. — С. 373—375.
7. Пашкова Е.В., Иванецкий В.П., Белоус А.Г., Елшанский В.А., Дидух И.Р. Влияние условий получения гидроксидов железа (II) на фазовый состав осадков и форму их микрочастиц // Укр. хим. журн. — 1995. — **61**, № 5. — С. 7—10.
8. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Лютоев В.П., Силаев В.И. Преобразование наноразмерного природного гетита в магнетит при восстановлении ионов железа крахмалом // Тез. IV Междунар. конф. "Наноразмерные системы. Строение, свойства, технологии (НАНСИС-2013)" (Киев, 19—22 ноябр. 2013). — Киев, 2013. — С. 105.
9. Пономаренко О.М., Іванецький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. Властивості природних, синтетичних та біогенних оксидів і гідроксидів заліза за даними месбауерівської спектроскопії. — К. : Наук. думка, 2013. — 159 с.
10. Пат. UA 82527 U. Способ омагнічування слабомагнітних окисленіх залізних руд і залізорудних відходів для магнітної сепарації з використанням відновлювальних джерел сировини / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, О.О. Юшин ; Опубл. 12.05.2013, Бюл. № 15.
11. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. — Philadelphia, 1946—1969.
12. Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S. Study of the internal fields acting on iron nuclei in iron garnet, using the recoil-free absorption in Fe⁵⁷ of the 14.4 keV gamma radiation from Fe^{57m} // Phys. Rev. — 1961. — **122**, No 3. — P. 743—748.
13. Evans B.J., Haffner S.S. Fe⁵⁷ Hyperfine Fields in magnetite (Fe₃O₄) // J. Appl. Phys. — 1969. — **40**, No 3. — P. 1411—1413.

Надійшла 17.01.2014

REFERENCES

1. Belous, A.G., Pashkova, Ye.V., Yelshanskiy, V.A. and Ivanitskiy, V.P. (2000), *Neorg. materiali*, Vol. 36 No 4, pp. 431-439.
2. Gandler, T.S., Kuz'min, R.N. and Urasabayeva, T.K. (1970), *Kristallografiya*, Vol. 21 No. 4, pp. 774-781.
3. Ivanitskiy, V.P., Ivanov, B.N. and Rakovich, F.I. (1992), *Mineral. zhurn. (Ukraine)*, Vol. 14 No 3, pp. 40-48.
4. Ivanitskiy, V.P., Matyash, I.V., Koval', V.B. and Voznyuk, P.O. (1984), *Mineral. zhurn. (Ukraine)*, Vol. 6 No 4, pp. 32-36.
5. Koval', V.B., Ivanitskiy, V.P., Matyash, I.V. and Voznyuk, P.O. (1984), *Geol. zhurn.*, Kiev, Ukraine, Vol. 44 No 3, pp. 110-114.
6. Mukhamedgaliyeva, A.F., Ivanitskiy, V.P. and Ekonomova, L.N. (1994), *Khimiya vysokikh energij*, Vol. 28 No 4, pp. 373-375.
7. Pashkova, Ye.V., Ivanitskiy, V.P., Belous, A.G., Yelshanskiy, V.A. and Didukh, I.R. (1995), *Ukr. khim. zhurn.*, Kiev, Vol. 61 No 5, pp. 7-10.
8. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Lyuoyev, V.P. and Silayev, V.I. (2013), *Tezisy IV Mezhdunarodnoj konferentsii "Nanorazmernye sistemy. Stroeniye, svojstva, tekhnologiyi (NANSIS-2013)"*, (Kiev, 19-22 noyabrya 2013 g.), Kiev, p. 105.
9. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanishpol'skiy, V.V. and Yushin, O.O. (2013), *Sposob omagnichuvannja slabomagnitnykh okislenykh zalistnykh rud i zalizorudnykh vidchodiv dlja magnitnoi separatsyi z vikoristannjam vidnovlyuvalykh dzherez syroviny*, Patent UA 82527 U., Byul. No 15 vid 12.05.2013.
10. Ponomarenko, O.M., Ivanitskiy, V.P., Brik, A.B. and Dudchenko, N.O. (2013), *Vlastivosti pryrodnih, sintetichnykh ta biogenykh oksydiv i hidroksydiv zalistza za dannya mesbauerrovs'koy spektroskopiyi*, Nauk. dumka, Kiev, 159 p.
11. (1946-1969), ASTM. Diffraction data cards and alpha-

- betical and grouped numerical index of X-ray diffraction data*, Philadelphia.
12. Bauminger, R., Cohen, S.G., Marinov, A. and Ofer, S. (1961), *Phys. Rev.*, Vol. 122 No 3, pp. 743–748.
 13. Evans, B.J. and Haffner, S.S. (1969), *J. Appl. Phys.*, Vol. 40 No 3, pp. 1411–1413.

Received 17.01.2014

А.Н. Пономаренко¹, В.П. Іваницкий¹,
А.Б. Брик¹, Н.А. Дудченко¹, Е.В. Польшин²

¹ 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

² Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины 03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Вернадского, 36

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИРОДНИХ ОКСИДОВ И ГІДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С АНТИФЕРОМАГНІТНОЮ СТРУКТУРОЮ В ФЕРРИМАГНІТНІ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА ПРИ ТЕРМІЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА КРАХМАЛОМ

С помощью методов РФА, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии исследовано преобразование (омагничивание) гематитов и гетитов — минеральных составляющих окисленных железных руд — в магнетит путем их термической обработки в диапазоне температуры 300–650 °C в присутствии крахмала. Процессы омагничивания изучены на примере богатой железослюдко-мартиевой руды и бурого железняка из криворожских месторождений. Два образца были представлены смесью кварца и гематита, третий — кварца, гематита и гетита. Присутствие антиферромагнитных минералов в окисленных железных рудах существенно снижает рентабельность их использования при создании рудных концентратов, а также усугубляет экологические проблемы железорудных регионов за счет увеличения объема отходов. Показана возможность эффективного преобразования минералов с антиферромагнитной структурой в магнетит. Выход реакции преобразования зависит от соотношения минеральных составляющих в исходном сырье и активности каждой из них в реакции восстановления ионов Fe³⁺. Гетит, по сравнению с гематитом, характеризуется меньшей энергией активации реакции восстановления Fe³⁺ в его структуре. Результаты могут быть использованы при разработке эффективных технологий обогащения железных руд для создания рудных концентратов.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, окисленные железные руды, восстановление Fe³⁺ в присутствии крахмала, превращение гематита и гетита в магнетит, энергия активации, технология обогащения железных руд.

O.M. Ponomarenko¹, V.P. Ivanitskiy¹,
A.B. Brik¹, N.O. Dudchenko¹, E.V. Polshin²

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine 34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NAS of Ukraine 36, Acad. Vernadsky Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine

TRANSFORMATION OF NATURAL IRON OXIDES AND HYDROXIDES WITH ANTIFERROMAGNETIC STRUCTURE INTO FERRIMAGNETIC IRON OXIDES BY THERMAL REDUCTION OF IRON IONS BY STARCH

Transformation of hematite and goethite, which are main mineral components of oxidized iron ores, into magnetite by thermal treatment in the temperature range of 300–650 °C in the presence starch was investigated by the methods of XRD, magnetometry and Mössbauer spectroscopy. Processes of transformation were studied for two types of iron ores: rich micaceous martite ore and brown iron ore from deposits of Kryvyi Rih. It was shown by XRD method that two samples were mixture of quartz and hematite, and the third was mixture of quartz, hematite and goethite. Saturation magnetization (M_s) for three initial samples was <1 A · m²/kg. By the data of Mössbauer spectroscopy it was shown that the phase transformation of initial samples leads to appearance in their resonance spectra of components, which related to formation of magnetite. The contribution of magnetite to aggregated spectra of the transformed samples 1–3 was ~48, 62 and 100 %, correspondingly. Wherein, the composition of obtained magnetite, which was determined by the ratio of tetrahedral and octahedral components of Mössbauer spectrum, was close to such value of stoichiometric magnetite. M_s of obtained transformed samples 1–3 was 47, 51 and 33 A · m²/kg, correspondingly. The presence of antiferromagnetic minerals in oxidized iron ores significantly reduces the profitability of their usage in ore concentrates creation, as well as it deteriorates the environmental problems of iron regions by increasing the waste volume. Thus, the possibility of effective transformation of minerals with the antiferromagnetic structure into magnetite was shown. Yield of the transformation reaction depends on the ratio of the mineral components in the starting material and the activity of each mineral component in the reaction of Fe³⁺ ions reduction. Goethite, as compared with hematite, is characterized by lower activation energy of reaction of Fe³⁺ reduction in its structure. The results could be used for the development of effective techniques of iron ores enrichment for ore concentrates creation.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, oxidized iron ores, Fe³⁺ reduction in the presence of starch, transformation of hematite and goethite into magnetite, activation energy, technology of iron ores enrichment.

UDC 551.72(479)

I.P. Gamkrelidze, D.M. Shengelia, O.Z. Dudauri,
T.N. Tsutsunava, G.L. Chichinadze

A. Janelidze Institute of Geology of I. Javakhishvili Tbilisi State University
5, A. Politkovskaya str., Tbilisi, Georgia, 0186
E-mail: odudauri@gmail.com; gamkrelidzei@yahoo.com;
d_shenge@yahoo.com; tsutsunava@yahoo.com; geolog@gv.acnet.ge

PRECAMBRIAN REGIONAL METAMORPHISM AND MAGMATISM OF GEORGIA AND GEODYNAMICS OF THE CAUCASUS

In the Caucasian segment of the Mediterranean collisional orogenic belt the Greater Caucasian, Black Sea-Central Transcaucasian, Baiburt-Sevanian and Iran-Afghanian terranes are identified, which in geological past represented island arcs or microcontinents. In terms of modern structure they are accretionary terranes of the first order separated by trustworthy or supposed ophiolite sutures of different age — relicts of small or large paleoceanic basins. Within the territory of Georgia sedimentary, volcanic and intrusive rocks of Precambrian age crop out: in the Dzirula and Khrami crystalline massifs (the Black Sea-Central Transcaucasian terrane), in the Main Range zone (the Greater Caucasian terrane) and in the Loki crystalline massif (Baiburt-Sevanian terrane). The age of rocks is established on the basis of geological data and by *LA-ICP-MS U-Pb* zircon dating. The Precambrian rocks underwent Grenville (100—800 Ma), Baikalian (660—550 Ma) and Late Baikalian (540—500 Ma) stages of prograde regional metamorphism in supra-subduction conditions by both sides of Proto-Paleotethys and along the northern margin of small oceanic basin of the Southern slope of the Greater Caucasus. Later, they experienced supra-subduction regional metamorphism mainly during the Early (~345—335 Ma) and Late Variscan (330—315 Ma) orogenies.

Keywords: Caucasus, Precambrian rocks, metamorphism, magmatism, geochronology, geodynamics.

Introduction. The revival of mobilistic ideas in the form of a plate tectonic theory led to the new interpretation of the Tethys Ocean. Paleomagnetic and paleokinematic, as well as traditional geological data (character of sedimentation and magmatism, geology and age of ophiolites, paleoclimatic and paleogeographic data) indicate that within the oceanic area of Tethys (future Mediterranean fold belt), which separates the Afro-Arabian and Eurasian continental plates, in geological past relatively small continental or subcontinental plates (terrane) were situated. They have various geodynamic nature and are characterized by specific lithologic-stratigraphic section and magmatic, metamorphic and structural features. During the Late Precambrian, Paleozoic and Early Mesozoic these terranes underwent horizontal displacement in different directions within the oceanic area of Proto-

Paleo- and Mesotethys (Neotethys) and as a result of Variscan, Early Kimmerian, Bathonian and Austrian orogenies underwent mutual accretion and ultimately joined the Eurasian continent.

The Caucasian segment of the Mediterranean collisional orogenic belt represents complicated polycyclic geological structure involving mountain foldsystems of the Greater and Lesser Caucasus and adjacent foredeeps and intermountain troughs. There the Greater Caucasian, Black Sea-Central Transcaucasian, Baiburt-Sevanian and Iran-Afghanian terranes are identified, which in geological past represented island arcs or microcontinents. In terms of modern structure, they represent accretionary terranes of the first order separated by trustworthy or supposed ophiolite sutures of different age — relicts of small or large paleoceanic basins (Fig. 1) [2].

Terranes of the first order, in their turn, consist of great number of subterrane delimitated as a rule by deep faults or regional thrusts. They were con-

sidered earlier as separate tectonic units (zones) of the Caucasus. Besides, in many places of the Caucasian region there are ophiolite terranes — relicts of the oceanic crust of small or large oceanic basins overthrust (obducted) from the above-mentioned ophiolite sutures. Precambrian rocks within Georgia crops out: 1) in the Dzirula and Khrami crystalline massifs (the Black Sea-Central Transcaucasian terrane); 2) in the Main Range zone (the Greater Caucasian terrane) and 3) in the Loki crystalline massif (Baiburt-Sevanian terrane) [5, 6, 8].

Geological structure and composition of the Dzirula massif. Precambrian rocks are widespread in the Dzirula massif. They are represented by: Neoproterozoic gneiss-migmatite complex, three generation metabasites and quartz-diorite orthogneisses [4, 7, 22] (Fig. 2).

The oldest — Grenville regional metamorphism causes the formation of plagiogneiss-pliomigmatite complex and it is represented by biotite-cordierite-plagioclase-sillimanite-hercynite bearing crystalline schists, plagiogneisses, pliomigmatites and clinopyroxene bearing pladioamphibolites and amphibolites. Among crystalline schists, plagiogneisses, pliomigmatites saturated K₂O metapelites are dominating [7]. There occur critical mi-

neral assemblage: Crd_{53–59} + Pl^{35–45} + Bt_{52–60}(1) + + Sil + Kfs ± Spl ± Qtz ± C. Bi(1) is characterized by TiO₂ = 4.5 wt. % and X_{Fe} = 0.56–0.57 [16]. The plagiogneisses correspond to S-type granites. According to geochemical parameters, they belong to the upper crust. According to Shengelia et al. [24] plagiogneisses of the Dzirula massif are represented by the rocks of subalkaline and normal alkaline group of calc-alkaline series and pliomigmatites — only by normal alkaline varieties [9]. By Sm/Nd La_n/Yb_n parameters these rocks are attributed to upper-and common crustal formations. During the Grenville regional metamorphism subcontinental or primitive continental crust was formed in supra-subduction conditions by both sides of Proto-Paleotethys.

Metabasite component (amphibolites) of plagiogneiss complex is found as concordant, schistose and boudinized bodies. They are schistosed and boudinized all over the area concordantly to schistosity of the whole plagiogneiss-pliomigmatitic complex. Primary magmatic structure due to its intensive polymetamorphism rarely occurs. Critical mineral assemblage of these rocks is: Hbl + + Cpx + Pl ± Grt. By petrochemical data metabasites belong to normal alkaline group of calc-alkaline and tholeiite series and are characterized

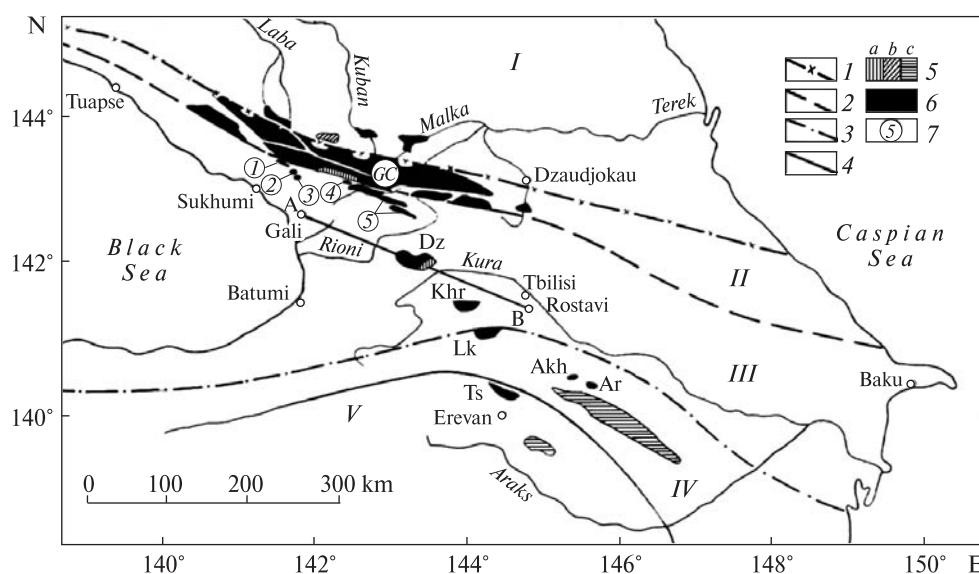


Fig. 1. Tectonic subdivision of the Caucasus on the basis of the terrane analysis [2], simplified. I. The Scythian platform; accretionary terranes of the first order: II — Greater Caucasian, III — Black Sea-Central Transcaucasian, IV — Baiburt-Sevanian, V — Iran-Afghanian; 1—4 — ophiolite sutures, marking the location of small and large oceanic basins of: 1 — Early-Middle Paleozoic age, 2 — Late Precambrian-Paleozoic age, 3 — Late Precambrian-Early Mesozoic age, 4 — Mesozoic age; 5 — ophiolite terranes (obducted sheets) of: 5a — Late Precambrian age, 5b — Paleozoic age, 5c — Mesozoic age; 6 — exposures of the pre-Alpine crystalline basement: GC — Greater Caucasian, Southern slope of the Greater Caucasus (letters in circles): 1 — Atsgara tectonic wedge, 2 — Shoudidi exposure, 3 — Gorabi exposure, 4 — Nenskra tectonic wedge, 5 — Dizi series), Dz — Dzirula, Khr — Khrami, Lk — Loki, Akh — Akhum, Ar — Asrikchay, Ts — Tsakhkunyats

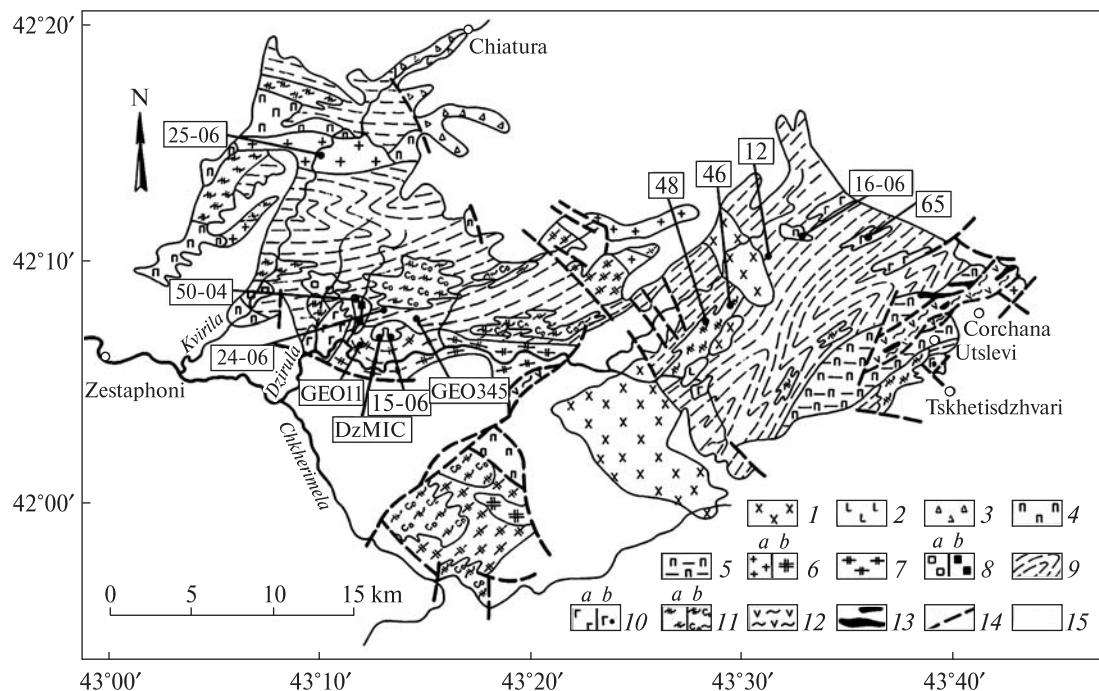


Fig. 2. Schematic geological map of the Dzirula crystalline massif: 1 — granitoids (Middle Jurassic); 2 — feldspar gabbros (Early-Middle Jurassic?); 3 — rhyolite volcanics (Late Paleozoic); 4—7 — Late Variscan: 4 — microcline bearing granites, 5 — foliated granites and mylonites, 6a — porphyritic microcline bearing granites, 6b — porphyry granites, 7 — microcline bearing granite-gneisses and migmatites; 8a — massive tonalites and granodiorites (Late Baikalian), 8b — massive gabbro-gabbro-diorites (Cambrian?); 9 — quartz-diorite orthogneisses (Late Precambrian); 10 — metabasites (gabbro-gabbro-amphibolites) of: Precambrian (?) (a), Cambrian age (b); 11 — Precambrian gneiss-migmatite complex: a — crystalline schists, amphibolites, amphibole-biotite bearing schists, plagiogneisses, and plagiomigmatites, b — cordierite bearing plagiogneisses and plagiomigmatites; 12 — metavolcanic-phyllite complex (of Cambrian — Early-Middle Paleozoic age); 13 — serpentinite protrusion (part of the Precambrian — Paleozoic metaophiolite terrane); 14 — faults; 15 — Mesozoic-Cenozoic sedimentary cover. In rectangles — sample numbers

by considerable prevalence of Na_2O over K_2O and low K_2O content. According to geochemical parameters, they belong to intraplate basalts and intraplate transitional to *MORB*. According to Tsutsunava et al. [31] the metabasites are of high-luminiferous and of medium-magnesian order. Two petrochemical groups — REE enriched and aluminiferous and depleted in REE and medium-aluminiferous are distinguished. The considered metabasites correspond to *N*- and *T-MORB* formations. In comparison with *MORB* MnO and K_2O content is rather increased in them. As the metabasites occupy 25 % of the plagiogneissic complex, we consider that intraplate basaltoid volcanism has a definite role in the formation of the subcontinental crust of the Black Sea-Central Transcaucasian terrane.

For main rock-building minerals microprobe analysis was performed (Table 1). On the basis of obtained data different geothermobarometers [12, 21, 23, 34] were used to establish the conditions for *PT* of the regional metamorphism. Thus, *PT*

conditions of Grenville regional metamorphism corresponds to subgranulitic facies ($T = 700$ – 720°C , $P = 2.6$ – 2.7 kb).

Plagiogneissic complex of the Dzirula massif is cut by Neoproterozoic dyke- and stock-like bodies of gabbroids transformed later into metagabbroids. In metagabbroids mineral assemblage of Precambrian magmatic stage is $\text{Cpx} + \text{Hbl} + \text{Pl}$. Metagabbroids belong to the normal alkaline group of calc-alkaline series and are characterized by high content of K_2O (1.35–2.09). Two petrogeochemical groups — normal and highly enriched by REE — are distinguished. In these rocks in comparison with *MORB* the content of Al_2O_3 , CaO and rare elements is increased, TiO_2 and MgO is decreased but of Ta , Lu , Yb , Tm , Fr , Dy , Tb , Gd , Eu and Hf is equal. According to rare elements content metabasites correspond to ensialic island-arc basalts of the Sea of Japan [24].

The complex is intruded as well by large (several hundred km^2) body of Baikalian (Cadomian) quartz-diorites, which as a result of Late Baikalian

Table 1. Microprobe analysis of minerals from Precambrian metamorphic complexes of the Dzirula and Khrami crystalline massifs

Number of sample	Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
<i>The Dzirula crystalline massif</i>										
55	Crd	48.80	—	31.62	10.22	0.21	7.78	—	—	—
	Bt	37.30	2.93	19.63	22.30	—	8.30	—	—	8.71
	Pl	53.03	0.01	31.70	0.10	—	—	15.20	2.80	—
	Spl	—	0.19	68.84	49.66	0.48	5.75	—	—	—
57	Crd	48.61	—	32.69	6.70	0.55	8.92	0.10	—	—
	Pl	56.48	—	26.20	0.02	0.01	—	8.72	6.90	0.12
	Ort	64.01	—	20.50	0.07	—	0.10	0.01	1.53	15.59
58	Crd	48.30	—	33.01	9.81	—	7.29	—	—	—
	Pl	55.49	—	29.22	0.10	0.01	—	13.05	3.29	0.11
	Ort	63.18	—	21.00	0.08	0.02	0.11	0.02	1.55	13.69
	Bt	35.42	3.69	20.32	20.78	0.16	8.55	—	0.16	8.21
60	Crd	48.05	—	34.02	8.90	—	8.59	—	—	—
	Pl	57.05	0.01	28.99	0.03	—	—	10.05	3.29	0.09
	Ort	64.13	—	20.17	0.08	—	0.09	0.02	1.60	14.02
10	Crd	46.03	0.02	33.35	10.18	0.45	7.17	—	—	—
		47.03	—	32.02	1062	0.24	7.30	—	—	—
		48.30	—	32.21	9.76	0.17	7.87	—	—	—
	Bt	37.02	3.65	18.89	22.99	0.06	7.94	0.02	0.25	9.39
	Ort	65.60	—	20.25	—	0.01	0.01	0.02	0.48	11.01
	Pl	64.56	0.01	24.20	—	0.02	0.02	6.99	3.97	0.12
	Spl	—	0.21	68.52	30.63	0.50	2.90	—	—	—
9	Crd	48.30	0.02	33.81	9.99	0.30	7.43	—	—	—
		48.47	—	31.50	9.26	0.28	7.91	0.01	—	—
		48.11	—	31.15	9.58	0.12	7.97	—	—	—
	Bt	36.83	3.04	16.94	22.95	—	7.54	—	0.11	—
	Ort	64.95	—	21.25	0.01	—	0.01	0.03	2.50	11.10
	Pl	58.55	0.01	26.99	0.03	—	0.01	10.82	4.60	0.60
	Spl	—	0.22	66.62	30.06	0.48	2.92	—	—	—
16	Crd	48.87	—	31.25	10.38	0.36	7.78	—	—	—
		48.97	—	31.73	10.38	0.13	7.62	—	—	—
		48.90	0.01	31.40	10.32	0.20	7.80	—	—	—
	Bt	35.56	3.42	18.03	18.20	0.35	9.80	0.47	1.03	8.42
	Pl	63.97	—	23.78	—	—	—	10.90	5.78	0.10
15	Crd	48.47	—	—	—	31.32	10.12	0.23	8.79	—
		48.03	—	—	32.67	9.49	0.20	8.35	—	—
		48.54	—	32.08	9.52	0.23	8.23	—	—	—
	Bt	36.51	3.05	17.38	19.03	0.32	9.72	0.72	0.49	8.51
	Pl	58.58	0.01	28.98	0.04	—	0.01	9.69	4.30	0.10
	Ort	64.65	—	21.04	—	—	—	0.04	0.92	15.17
17	Hbl	46.21	0.45	12.31	20.03	0.37	10.80	11.25	1.72	0.43
	Pl	49.98	—	31.70	0.10	—	—	15.29	2.79	2.01
	Cum	56.20	0.01	2.31	11.28	—	2.12	1.82	0.02	0.01
	Cpx	51.12	0.21	2.60	11.02	0.41	10.19	22.50	0.63	0.01
	Bt	36.56	3.02	17.41	18.56	—	10.98	0.01	0.28	8.66
61	Hbl	45.78	0.42	12.35	20.93	0.14	11.88	10.47	1.31	0.47
	Pl	52.07	—	30.76	0.06	—	—	14.21	3.26	—
	Cpx	51.23	0.26	0.62	9.21	0.46	10.26	23.02	0.66	0.01
56	Pl	50.01	—	31.57	0.07	—	—	15.29	2.80	—
	Hbl	42.26	0.56	12.35	22.56	0.12	6.19	11.30	1.26	0.20
	Bt	35.30	3.21	20.02	17.91	—	7.48	0.06	0.33	8.40

The end of the Table 1

Number of sample	Mineral	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
<i>The Khrami crystalline massif</i>										
10-kh	Crd	48.52	0.07	33.45	8.87	0.15	6.02	0.51	0.35	0.68
	Pinite	46.08	0.07	32.61	8.25	0.14	6.79	0.38	0.43	0.81
	Bt	36.25	2.68	18.43	19.13	0.10	10.68	0	0.04	9.38
	Pl	56.14	0	27.25	0.09	0	0	10.54	5.87	0.12
	Ort	63.88	0	17.96	0.25	0.01	0	0.03	1.60	16.08
21-kh	Crd	47.65	0.09	33.54	9.78	0.28	7.04	0.12	0.03	0.19
	Pinite	46.15	0.05	32.38	8.47	0.16	6.05	0.40	0.22	0.78
	Bt	37.13	3.12	18.70	21.43	0.05	9.97	0.03	0.12	9.41
	Pl	56.47	0.02	27.53	0.10	0	0	10.41	6.00	0.10
	Ort	64.66	0	21.00	0.08	0	0	0.02	0.88	16.16
98-12	Crd	47.65	0.05	32.06	9.54	0.38	6.98	—	0.12	—
	Bt	36.82	3.48	18.12	22.64	0.06	9.59	0.20	0.11	9.22
	Pl	58.73	0.02	27.14	0.08	—	0.02	10.16	5.98	0.13
	Ort	63.98	—	18.37	0.21	—	—	0.02	1.56	15.11
01-12	Crd	48.30	0.09	33.28	8.98	0.41	7.03	0.23	0.18	—
	Bt	37.05	3.60	17.96	21.96	0.04	10.02	0.10	0.21	9.34
	Pl	57.09	0.01	27.45	0.10	—	—	10.35	5.79	0.11
	Ort	64.57	—	19.47	0.27	0.01	0.02	0.02	1.62	14.97
9-kh	Hbl	44.52	0.76	10.00	18.14	0.50	9.53	11.30	1.30	0.51
	Pl	56.00	0	27.50	0.08	0.01	0	11.54	4.87	0.13
	Bt	35.54	2.92	17.00	22.9	0.20	8.62	0.10	0.39	7.90
10-1	Hbl	45.90	0.50	10.91	13.66	0.14	10.24	11.32	1.54	0.40
	Pl	55.80	0.01	28.02	0	0	0.02	11.41	5.90	0.10
	Bt	35.70	2.48	14.24	21.88	trace	9.60	0.45	0.41	8.20
66-12	Cum	54.61	0.44	2.16	24.77	0.39	14.30	1.53	0.43	0.07
	Bt	36.62	3.17	17.68	21.46	0.07	9.70	0.07	0.16	9.27
	Pl	55.92	—	27.36	—	—	0.01	11.62	5.88	0.09

Note. The Dzirula crystalline massif: crystalline schists — No 55 (Crd + Bt + Pl + Spl + Sil), No 57 (Crd + Pl + Ort + Sil + Qtz), No 58 (Crd + Pl + Ort + Bt + Sil + Qtz) and No 60 (Crd + Pl + Ort + Sil + Qtz); plagiogneisses — No 10 (Crd + Bt + Pl + Ort + Sil + Spl) and No 9 (Crd + Bt + Kfs + Pl + Ort + Sil + Spl); plagiomigmatites — No 16 (Crd + Bt + Sil + Pl + Spl) and No 15 (Crd + Bt + Ort + Pl + Spl); amphibolites — No 17 (Hbl + Pl + Cum + Cpx + Bt), No 61 (Hbl + Pl + Cpx) and No 56 (Hbl + Pl + Bt); the Khrami crystalline massif: plagiogneisses — No 10-kh (Crd + Bt + Ort + Pl + Spl), No 21-kh, No 98-12 and No 101-12 (Crd + Bt + Pl + Ort); quartz-dioritic orthogneisses — No 66-12 (Bt + Pl + Cum + Ort), No 9-kh and No 10-1 (Hbl + Pl + Bt). Microprobe analysis is accomplished in the Laboratory of the Local Methods of the Department of Petrography of Lomonosov Moscow State University, using a scanning microscope *Scan-4DV* (operator E. Guseva).

regional metamorphism turned into orthogneisses. Gabbroids and quartz-diorite orthogneisses contain the xenoliths of already metamorphosed and strongly deformed plagiomigmatites, plagiogneisses and crystal schists, formed apparently at the Grenville stage of regional metamorphism (Fig. 3). Quartz-diorites have active intrusive contacts with gabbroids. The main mineral paragenesis of magmatic stage of quartz-diorite orthogneisses is — Hbl + Bt + Pl^{25–38} + Qtz. These rocks are characterized by predominant content of Na_2O . They belong to rocks of normal alkalinity of calc-alka-

line series and correspond to *I*, partially *S* type granites that, along with the other geologic-petrological signs, indicate the existence of admixture of continental material [7, 24]. According to Rb/Sr — SiO_2 and Eu/Eu* — Sr/Nd ratio quartz-diorites belong to common and upper crust formations [18]. They were formed in an ensimatic immature island-arc during subduction in intra-oceanic conditions and without significant participation of continental material. They belong to mantle-island-arc group corresponding to *M* type granites by Pitcher [20]. These rocks composed to

a considerable degree the subcontinental crust of the Dzirula massif.

Later all the above mentioned rocks underwent Late Baikalian high temperature diaphoresis of amphibolitic facies ($T = 500\text{--}650^\circ\text{C}$, $P = 2.7\text{ kb}$) and Late Variscan retrograde metamorphism of green schists facies ($T = 410\text{--}510^\circ\text{C}$, $P = 1.3\text{--}1.6\text{ kb}$).

In south-eastern part of the Dzirula massif among the Late Variscan granites so called Chorchana-Utslevi allochthonous metamorphic complex is preserved. Rocks of typical ophiolite complex — serpentinites and metabasites are associated with the Chorchana-Utslevi metamorphic complex and are overthrust together with one [3]. Serpentinites correspond to oceanic restitic clynopyroxene-bearing spinel harzburgites. Metabasites correspond to *N-MORB* and *T-MORB* [32, 33]. They belong to sub-alkaline rocks of tholeiitic and calc-alkaline series. In process of granite formation both — mantle material and component of ancient continental crust were involved. Sm-Nd age of these rocks is $T = 810 \pm 100\text{ Ma}$, $\varepsilon\text{Nd}_{init} = 7.37 \pm 0.55$ [32]. These metabasites apparently corresponds to transitional parts of second and third oceanic layers: upper — non-cumulative part of gabbro constituent of the third layer and lowermost part of sheeted complex of the second layer.

The Khrami massif. In the Khrami massif of the Black Sea-Central Transcaucasian terrane Proterozoic formation is represented by plagiogneisse-plagiomigmatite complex (Fig. 4). For main rock-building minerals microprobe analysis was performed (Table 1). *PT* conditions of Grenville regional metamorphism — $700\text{--}720^\circ\text{C}$, $2.6\text{--}2.7\text{ kb}$ are established [7, 28, 29]. It corresponds to subgranulitic facies of one. The complex is represented by biotite-cordierite plagiognesses ($\text{Crd} + \text{Bt} + \text{Pl}^{20\text{--}30} + \text{Ort} + \text{Qtz}$) and biotite-hornblende bearing quartz-diorite gneisses and migmatites ($\text{Hbl} + \text{Pl} + \text{Bt} \pm \text{Cum} \pm \text{Qtz}$). Among these rocks undersaturated K_2O metapelites are dominating [30]. Plagiognesses are represented by the rocks of subalkaline and normal alkaline group of calc-alkaline series but plagiomigmatites — only by normal alkaline varieties. In Precambrian complex veined bodies of metagabbro of Paleozoic age are observed. These rocks experienced Late Variscan retrograde metamorphism ($T = 410\text{--}510^\circ\text{C}$, $P = 1.3\text{--}1.6\text{ kb}$) and are cut by microcline bearing granites of the same age. As a result of these processes, metapelites oversaturated with K_2O dominate in the composition of the rocks [30].



Fig. 3. Xenolith of migmatized and postcrystallization folded biotite bearing crystalline schists in Precambrian (Baikalian) quartz-diorite orthogneiss

The Main Range zone. In contemporary structure the Greater Caucasian terrane corresponds to the Main Range zone of one. The Main Range zone is divided into the Pass and Elbrus subzones (Fig. 5).

The Pass subzone consists of the Laba (Paleozoic) and Buulgen metamorphic complexes. The Buulgen complex is divided into three units. At the base of the amphibolites facies Gvandra unit is presented, which is tectonically overlain by the Klich unit. Within the subzone Precambrian rocks are spread in these units. It should be mentioned that according to M.L. Somin [26] the age of the rocks of these two units corresponds to Low-Middle Paleozoic time, but the age of metamorphism is Variscan. The Gvandra and the Klich units share a common two-stage metamorphic history: Baikalian regional metamorphism of amphibolite facies ($T = 430\text{--}540^\circ\text{C}$, $P = 3.3\text{--}3.5\text{ kb}$) and Variscan ($T = 530\text{--}630^\circ\text{C}$, $P = 2\text{--}3\text{ kb}$) [7, 19]. The Klich unit is characterized by the presence of ophiolite assemblages including *N-MORB* type basalts. The age of both units is Neoproterozoic. The upper part of the Buulgen complex is represented by metapelites of the Early Paleozoic age.

The Elbrus subzone is divided into two parts: infrastructure and suprastructure i.e. autochthonous and allochthonous. In this subzone Precambrian rocks are observed in sialic autochthonous — gneiss-migmatite complex, where polimetamorphism is established. Sequence of regional metamorphic events is following: Grenville or older prograde stage corresponding to subgranulitic and high-temperature amphibolite facies ($T = 700\text{--}750^\circ\text{C}$, $P = 2.9\text{--}3.7\text{ kb}$), apparently Baikalian prograde,

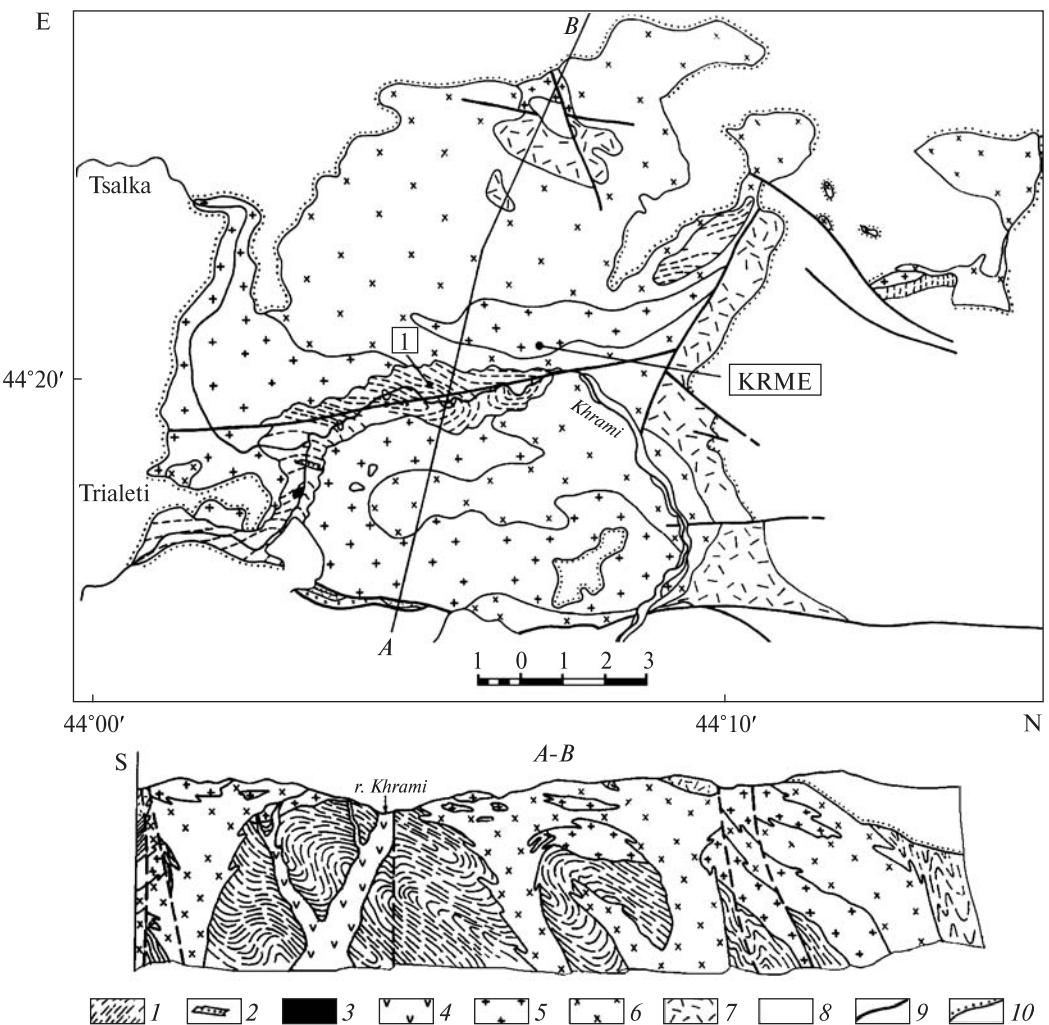


Fig. 4. Geological map of the Khrami crystalline massif after O. Khutsishvili [14], with authors changes: 1–7 – Basement: 1 – Precambrian gneiss-migmatite complex, 2 – packet of Lower-Middle Paleozoic (?) metasandstones in gneiss-migmatite complex, 3 – protrusion of mantle serpentinites (enlarged), 4 – Paleozoic gabbroids, 5 – Late Variscan microcline bearing granites, 6 – Upper Paleozoic quartzporphyric-graniteporphyric complex, 7 – Upper Paleozoic volcanogenic-sedimentary complex; 8 – Mesozoic-Cenozoic sedimentary cover; 9 – faults; 10 – transgressive overlapping. In rectangle — sample numbers

Late Caledonian and Early Variscan diaphoresis of amphibolite facies ($T = 500\text{--}620^\circ\text{C}$, $P = 2.8\text{--}3\text{ kb}$) and Late Variscan retrograde stage of green schist facies ($T < 430^\circ\text{C}$, $P < 1.4\text{ kb}$) [7, 19]. All stages of regional metamorphism in the autochthonous correspond to low pressure and high temperature belts.

The Loki massif. In the Loki crystalline massif of the Baiburt-Sevanian terrane Precambrian rocks are represented by metabasic tectonic sheet [5, 7] (Fig. 6). It contains basalts with *N-MORB*, possibly *P-* and *T-MORB* chemistry and hypabissal leucocratic granites of sodium type (fragment of Precambrian-Paleozoic? ophiolite complex). Precambrian regional metamorphism of the metabasites

corresponds to the lowest stage of green schist facies. The tectonic sheet represents a fragment of ophiolitic association. It includes apparently transitional parts of second and third layers of oceanic crust. In particular, upper non-cumulate part of gabbro component of third layer and the lower most part of sheeted dikes of the second layer. Protoliths of metabasites of Loki massif ophiolitic complex belong to tholeiitic series of basalts. Initial magma of mafites has features of *E-MORB* (possibly *P-* or *T-MORB*) composition and by petrochemical parameters they partly approach to intraplate basalts.

Dikes of hypabissal leucocratic silicic and intermediate magmatic rocks, connected with meta-

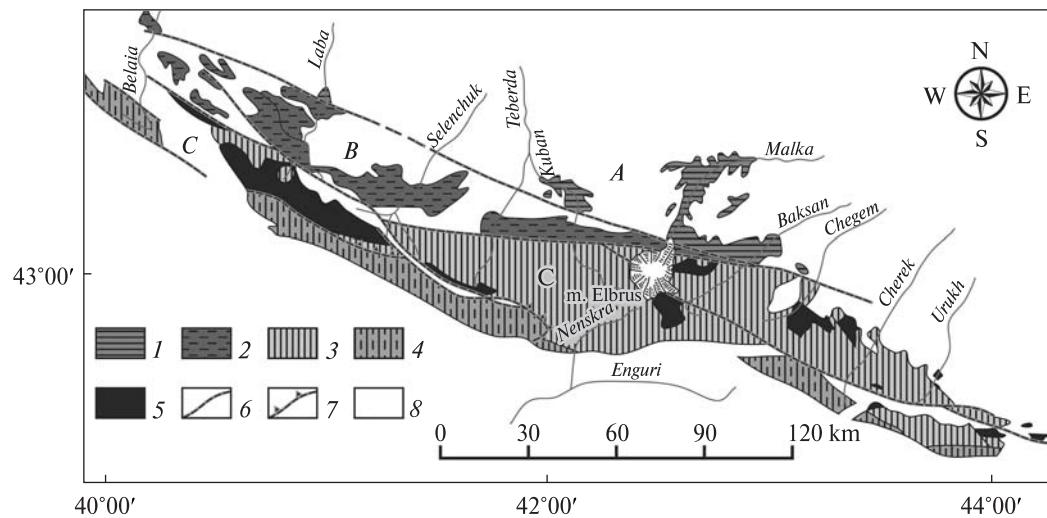


Fig. 5. Scheme of subdivision of the Greater Caucasus pre-Alpine basement [7]: A—C — structural-formational zones: A — Bechasin, B — Fore Range, C — Main Range; 1—4 — main exposures of pre-Alpine crystalline complexes: 1 — in the Bechasin zone, 2 — in the Fore Range zone, 3 — in the Elbrus sub-zone of the Main Range zone, 4 — in the Pass sub-zone of the Main Range zone; 5 — fragments of the Macera nappe; 6 — faults; 7 — overthrust of infrastructure of the Elbrus subzone; 8 — Upper Paleozoic and Mesozoic nonmetamorphosed sedimentary cover

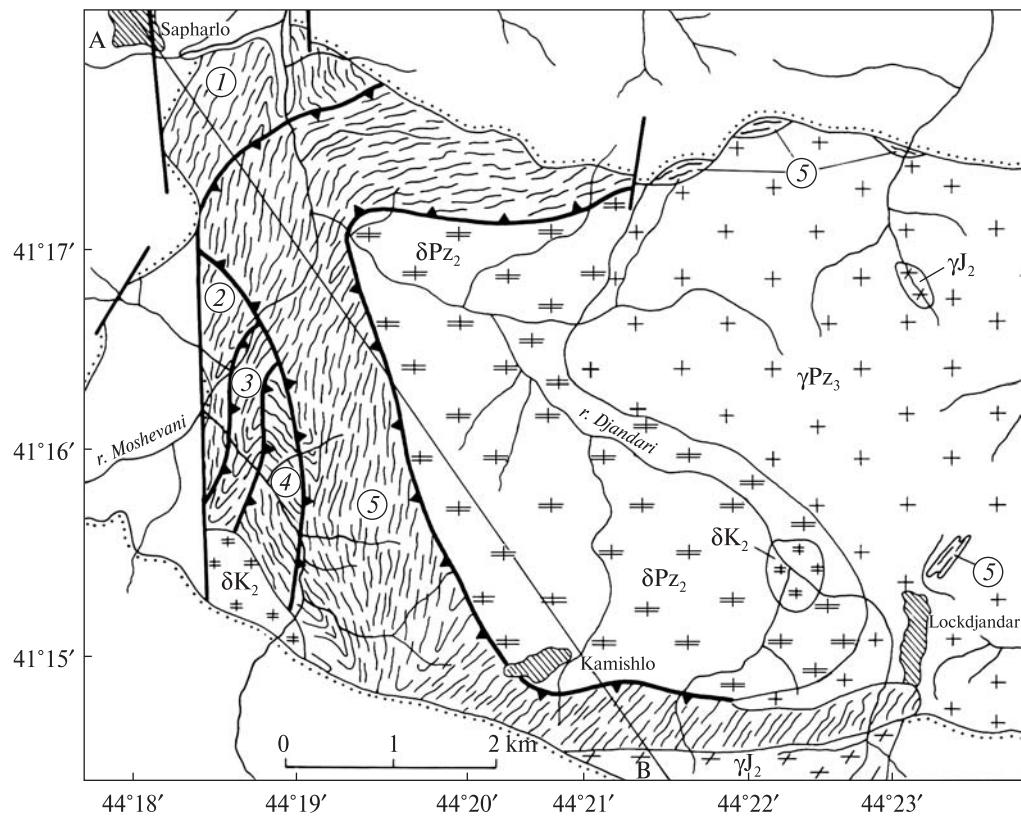


Fig. 6. Geological map and section of western part of the Loki crystalline massif: 1 — transgressive sedimentary cover (Jurrasic-Quaternary). Geological formations of the Loki massif: 2—4 — granitoid intrusions: 2 — Upper Cretaceous diorite-granodiorite-porphyrites, 3 — Middle Jurassic (Bathonian) granitoids, 4 — Upper Paleozoic (Late Variscan) granites; 5 — Upper Devonian (Early Variscan) diorite-granodiorite series; 6 — Middle (?) Paleozoic metamorphites (the signs are oriented along the schistosity and banding); 7 — faults; 8 — sole of overthrust sheets. Figures in circles: Early Variscan (Saurian) allochthonous sheets: 1 — Sapharilo (Paleozoic chloritoid bearing schists), 2 — Moshevani (andalusite bearing schists and graphitic quartzites), 3 — Lower Gorastskali (Precambrian (?) — Paleozoic metabasites), 4 — upper Gorastskali (tectonic melange of andalusite bearing schists, quartzites and metabasites), 5 — Lock-Djandari (sericite-chlorite bearing schists)

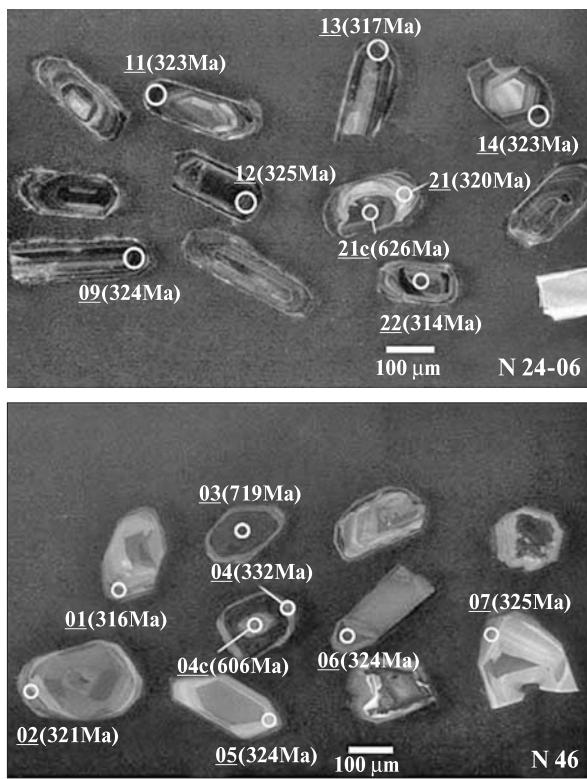


Fig. 7. Cathodoluminescence images and points of *LA-ICP-MS* U-Pb dating of zircons

ophiolitic sheet, form independent complex. After mineralogical-petrographical classification of granites they, most likely, correspond to *RTG* and partly to *ATG* types. These rocks, according to different petrochemical and geochemical parameters, have hybrid character. Apparently their formation took place in spreading condition, which was bound up with, probably, mantle plumes of Iceland type.

LA-ICP-MS U-Pb zircon dating of rocks. For age determination of rocks *LA-ICP-MS* U-Pb zircon dating was used. Analyses were performed at the laboratories of the Department of Geosciences of National Taiwan University, Institute of Earth Sciences of Academia Sinica. The Dzirula material includes plagoigneisses, quartz-diorite orthogneisses, metagabbros and Variscan granitoids. The Khrami samples are represented by plagiogneisses and Late Variscan granitoids, but the Greater Caucasian material includes plagiogneisses and Variscan granitoids.

Zircons were separated from ~3 kg samples using conventional heavy-liquid and magnetic separation techniques. Cathodoluminescence (CL) images were taken for examining the internal structures of individual zircon grains and selecting

suitable positions for U-Pb and Lu-Hf isotopic determinations. Zircon mounts were ultrasonicated within ~3 % HNO_3 solution and then were wiped with methanol to eliminate possible contamination on the zircon surfaces before analyses.

Zircon U-Pb isotopic analyses were performed by *LA-ICP-MS* using an *Agilent 7500s ICP-MS* and a *New Wave UP213* laser ablation system. A spot size of 30 or 40 μm with laser repetition rate of 4 Hz was used and the laser energy density was ~15 J/sm². Calibration was performed using the zircon standard *GL-1* with a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age of 608.5 ± 0.4 Ma [13]. Two other well-known zircon standards 91500 and Mud Tank, together with a newly available zircon standard Plešovice (337.1 ± 0.4 Ma [25]) were used for data quality control. Measured U-Th-Pb isotope ratios were calculated using the *GLITTER 4.0 (GEMOC)* software and the relative standard deviations of reference values for *GJ-1* were set at 2 %. The common lead was directly corrected using the common lead correction function proposed by T. Anderson [1] and the weighted mean U-Pb ages and Concordia plots were carried out using Isoplot v. 3.0 [17].

In situ Lu-Hf isotopic measurements were subsequently performed by the *LA-MC-ICP-MS* method using a *Thermo Finnigan Neptune ® Multi-collector-ICP-MS* and a *Geolas PLUS* 193 nm laser ablation system. The Lu-Hf isotopes were measured on the dated spots of individual zircons to minimize zoning effect and the laser ablation size is ~50–65 μm , slightly larger than that of preexisting pits, sizing 30–40 μm , made by the U-Pb dating. Lu-Hf isotopic compositions were corrected by using the zircon 91500 and the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ value of 0.282305 is recommended as the standard value.

The study of zircons showed morphological and optical inhomogeneity of zircon populations. In some crystals there occur relic cores of an earlier zircon, including the detrital zircons, covered with the later envelope. Heterogeneity of the zircon crystals is conditioned by the presence of several generations of zonal crystals with different characteristics. Consequently, in the studied crystals of zircon endogenic events of different age are encoded.

In Precambrian metamorphic and magmatite rocks of the Dzirula massif three age groups and three genetic types of zircons are established [10]. The age groups of zircons are: *Zrn1* — detrital (>1450 Ma); *Zrn2*, forming at the Grenville stage of metamorphism (~1000–800 Ma), *Zrn3*, corres-

Table 2. U-Pb and Lu-Hf isotopic data of zircons from the Precambrian rocks of the Dzirula and Khrani crystalline massifs

Spot	Th/U	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$\pm 1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$\pm 1\sigma$	Error corr.	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age (Ma $\pm 1\sigma$)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 1\sigma$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$\pm 1\sigma$	$\varepsilon\text{Hf}(T)$	$\pm 1\sigma$	T_{DM}	T_{DM}^C	
<i>Detrital Zrn1</i>																		
N46-09																		
25-06-13	0.526	0.18097	0.00157	0.44920	0.00843	11.20684	0.22130	0.950	2392.0	37.0	0.281022	9	0.000972	3	-3.8	0.3	3098	3359
25-06-25	0.543	0.09360	0.00080	0.25054	0.00457	3.23310	0.06338	0.930	1441.0	24.0	0.281836	7	0.000677	1	-0.5	0.2	1972	2260
25-06-26	0.621	0.10704	0.00094	0.27731	0.00513	4.09222	0.08215	0.922	1578.0	26.0	0.281527	11	0.000418	2	-5.6	0.4	2376	2767
25-06-34	1.299	0.11284	0.00098	0.33040	0.00629	5.13988	0.10196	0.960	1840.0	30.0	0.281478	10	0.001199	4	-6.1	0.4	2492	2874
<i>Zrn2, Grenville stage of polymetamorphism</i>																		
24-06-27	1.099	0.07256	0.00064	0.16782	0.00309	1.67873	0.03419	0.904	1000.0	17.0	0.281502	10	0.000804	2	-23.3	0.3	2435	3304
12-04c	0.752	0.07349	0.00068	0.17036	0.00335	1.72594	0.0363	0.934	1014.0	18.0	0.281911	10	0.000599	2	-8.2	0.4	1865	2380
16-06-02c	0.847	0.07150	0.00072	0.14613	0.00277	1.44030	0.03274	0.834	879.0	16.0	0.282449	10	0.000409	4	7.8	0.4	1117	1266
16-06-38c	0.565	0.06914	0.00083	0.13909	0.00276	1.32295	0.03483	0.755	840.0	16.0	0.282077	12	0.000777	6	-6.5	0.4	1645	2134
25-06-29	1.333	0.06573	0.00061	0.13279	0.00234	1.20330	0.02581	0.892	804.0	14.0	0.282232	12	0.000953	4	-1.8	0.4	1436	1816
25-06-32c	0.699	0.06711	0.00078	0.13495	0.00265	1.24874	0.03187	0.769	816.0	15.0	0.282463	9	0.001254	13	6.4	0.3	1123	1304
KRME-2c	0.286	0.07150	0.00059	0.15540	0.00282	1.53166	0.02848	0.976	931.0	16.0	0.282328	8	0.001272	4	4.1	0.3	1313	1538
1-1c	0.567	0.07150	0.00066	0.15077	0.00282	1.48598	0.03061	0.905	905.0	16.0	0.202389	9	0.000841	4	5.9	0.3	1215	1402
<i>Zrn3, corresponding to the crystallization age of quartz-diortite orthogneisses</i>																		
46-04c	0.297	0.06047	0.00055	0.09861	0.00192	0.82200	0.01709	0.937	606.0	11.0	0.282675	9	0.001046	3	9.5	0.3	819	946
46-11	0.254	0.06095	0.00066	0.09392	0.00189	0.78922	0.01928	0.824	579.0	11.0	0.282475	11	0.000281	1	2.1	0.4	1078	1392
46-17c	0.671	0.05901	0.00053	0.09058	0.00178	0.73697	0.01481	0.978	559.0	11.0	0.282082	10	0.000301	2	-12.2	0.3	1618	2283
24-06-21c	0.379	0.06143	0.00054	0.10191	0.00186	0.86298	0.01749	0.901	626.0	11.0	0.282363	9	0.000688	2	-0.9	0.3	1245	1624
24-06-24	0.775	0.06127	0.00058	0.09775	0.00181	0.82575	0.01789	0.855	601.0	11.0	0.282031	10	0.000733	10	-13.3	0.3	1707	2381
16-06-03c	0.167	0.06268	0.00059	0.10222	0.00192	0.88327	0.01911	0.868	627.0	11.0	0.282579	11	0.001946	14	6.0	0.4	977	1172
16-06-27	0.617	0.06012	0.00051	0.10009	0.00187	0.82960	0.01590	0.975	615.0	11.0	0.282358	12	0.001125	8	-1.5	0.4	1267	1653
16-06-31	0.370	0.06476	0.00056	0.10029	0.00186	0.89532	0.01788	0.929	616.0	11.0	0.282437	12	0.001646	10	1.1	0.4	1172	1489
25-06-18	0.262	0.06274	0.00053	0.09488	0.00175	0.82064	0.01594	0.950	584.0	10.0	0.281972	7	0.001076	5	-15.8	0.3	1803	2528
25-06-24	0.402	0.05895	0.00166	0.09660	0.00193	0.78512	0.03509	0.447	594.0	11.0	0.282578	8	0.000559	5	6.0	0.3	943	1159
25-06-33	0.415	0.05924	0.00071	0.09643	0.00188	0.78754	0.02046	0.750	593.0	11.0	0.282497	12	0.001321	2	2.8	0.4	1077	1360
25-06-35	1.887	0.06129	0.00056	0.10403	0.00198	0.87907	0.01831	0.914	638.0	12.0	0.282250	13	0.000671	4	-4.7	0.5	1401	1869

ponding to the crystallization age of quartz-diorite orthogneisses (650–550 Ma). To the genetic types of zircons belong: detrital (*ZrnD*), metamorphic (*ZrnMt*) and magmatic (*ZrnM*) zircons.

Zircons from two samples (No 46 and 48, Fig. 7; Table 2) of paraplagiogneisses, which are intensely injected with later granite material, are analyzed U-Pb local dating. Zircons from the sample No 46 are sharply heterogeneous. The age of detrital zircon by $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ is 1954 ± 34 Ma. Simultaneously $\text{Th}/\text{U} = 1.19$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = 13.8$ and Hf crustal model age (T_{DM}^C) = 3434 Ma. In the same sample Baikalian ages 579 ± 11 and 559 ± 11 Ma are determined ($\text{Th}/\text{U} = 0.254$ and 0.671 , $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = 2.6$ and -12.2 and $T_{DM}^C = 1392$ and 2283 Ma), which presumably correspond to the age of quartz-diorite crystallization. For the zircon of sample No 48 only in one case the Baikalian age of quartz-dioritic crystallization is apparently defined — 673 ± 12.6 Ma (*Zrn3*) ($\text{Th}/\text{U} = 0.33$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -4.5$ and $T_{DM}^C = 1866$ Ma).

Sample No 24-06 is an intensely feldspathized quartz-diorite orthogneiss (Fig. 7; Table 2). Zircon crystal has short prismatic shape. Edges of prism facets are flat and slightly deformed. The ribs of the bipyramid facets are almost smoothed and rounded. In the prismatic face plane, zonality is observed. In the core (*Zrn3*) of the crystal 3 presumably the age of orthogneiss crystallization (626 ± 11 and 601 ± 11 Ma) is determined ($\text{Th}/\text{U} = 0.339$ and 0.775 , $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -0.9$ and -13.3 , $T_{DM}^C = 1624$ and 2381 Ma) but in its periphery the age of Late Variscan feldspathization is obtained (320 ± 6 Ma).

In the granitized quartz-dioritic orthogneiss (sample No 12) in one case the age of detrital zircon was received. In particular by $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 1014 \pm 18$ Ma (*Zrn1*) ($\text{Th}/\text{U} = 0.752$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -8.2$ and $T_{DM}^C = 2380$ Ma) (Table 2).

Samples of Late Variscan granites have also been analyzed, where internal zonality is observed in the center. The ages of the crystal core (sample No 16-06, Table 2) 879 ± 16 and 840 ± 16 Ma (*Zrn2*) ($\text{Th}/\text{U} = 0.847$ and 0.565 , $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -7.8$ and -6.5 , $T_{DM}^C = 1266$ and 2134 Ma accordingly) presumably corresponds to the Grenville stage of the endogenic process and the age of the peripheral part reflects the age of crystallization of Late Variscan granites.

Zircons from sample No 25-06 are extremely heterogeneous (Table 2). These are hyacinth type bipyramidal-prismatic crystals. Their internal zonal structure is faintly visible. The core of crystal 5

(*Zrn2*) is dated as 816 ± 15 Ma ($\text{Th}/\text{U} = 0.699$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = 6.4$ and $T_{DM}^C = 1304$ Ma) and most likely corresponds to the Grenville stage of endogenic process. In the peripheral rim (320 ± 5 Ma) the Late Variscan age is established. 28 zircon crystals of the same sample are also analyzed. In 18 of them the Late Variscan age was determined but in 4 crystals — the pre-Grenville age of detrital zircons was obtained. In particular, by $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ was determined: 2392 ± 37 , 1840 ± 30 , 1578 ± 26 and 1441 ± 24 Ma (*Zrn1*). In two cases the figures corresponding to the Grenville stage of regional metamorphism are obtained — 816 ± 15 and 804 ± 10 Ma (*Zrn2*) ($\text{Th}/\text{U} = 0.699$ and 1.333 , $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = 6.4$ and -1.8 , $T_{DM}^C = 1304$ and 1816 Ma respectively). The results of 6 local determinations (*Zrn3*) fall within 584 – 638 Ma (691 ± 12 , 638 ± 12 , 594 ± 11 , 593 ± 11 and 584 ± 10 Ma) (Th/U vary from 1.887 to 0.262 , $\varepsilon_{\text{Hf}}(T)$ — from 28 to -15.8 and T_{DM}^C — from 2528 to 1360 Ma) and they mainly correspond to the Baikalian stage.

The result of U-Pb local dating of heterogeneous zircon crystals from paraplagiogneisses of the Neoproterozoic gneiss-migmatite complex of the Khrami massif (sample No 1) in the crystal core shows the age 905 ± 16 Ma (*Zrn2*) ($\text{Th}/\text{U} = 0.567$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = 5.9$ and $T_{DM}^C = 1402$) (Table 2), but in the peripheral rim — Late Variscan ages. The first corresponds to the Grenville age of prograde regional metamorphism, but the others — to the Late Variscan age of granite crystallization.

In one case, in the core of one of the crystals from the Late Variscan granitoids of the Khrami crystalline massif (sample No KRME, Table 2) the hereditary age 931 ± 16 Ma (*Zrn2*) is determined ($\text{Th}/\text{U} = 0.286$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = 4.1$, $T_{DM}^C = 1538$ Ma). It presumably corresponds to the Grenville stage of regional metamorphism of the Neoproterozoic gneiss-migmatite complex of the massif.

The results of *LA-ICP-MS* U-Pb zircon dating of Precambrian endogenic events of the Pass and Elbrus subzones of the Main Range zone of the Caucasus are shown in the table (Table 2).

In Late Variscan granites of the Pass subzone inherited age of zircons is encoded in the core of the zircon crystals. Among them zircons of three generations are established: 1 — Middle Proterozoic detrital zircons with the age 2160 ± 32 and 1814 ± 28 Ma; 2 — zircons of the Grenville endogenic event corresponding to 828 ± 14 Ma ($\text{Th}/\text{U} = 0.463$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -1.2$ and $T_{DM}^C = 1792$ Ma) and 1009 ± 17 Ma ($\text{Th}/\text{U} = 1.01$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -4.3$ and $T_{DM}^C = 2135$ Ma); 3 — zircons from the

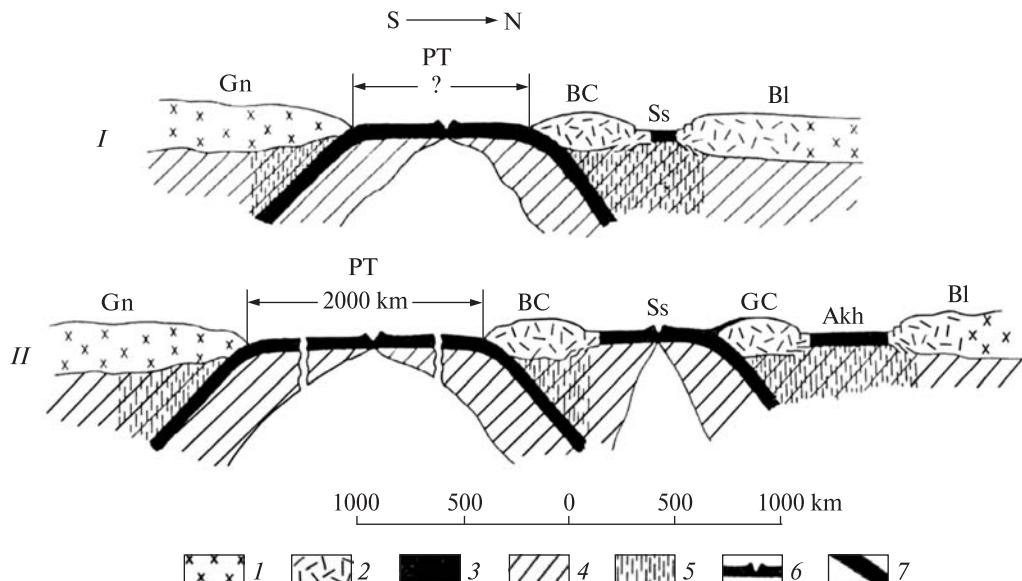


Fig. 8. Schematic palinspastic profiles of the Caucasian segment of the Mediterranean orogenic belt for: I — Late Precambrian (Neoproterozoic) and II — Late Cambrian times (vertical scale is exaggerated approximately for the five times): 1 — continental crust, 2 — subcontinental crust, 3 — oceanic crust and obducted ophiolites, 4 — upper mantle, 5 — streams of heat, fluids and magmatic melts in mantle, 6 — Mid oceanic ridge, 7 — subduction zones. *Paleoceanic basins:* PT — Proto-Paleotethys, Ss — of the Southern slope of the Greater Caucasus, Akh — Arkhis. *Continental plates:* Gn — Gondvana, Bl — Baltica. *Terranes:* BC — Black Sea-Central Transcaucasian microcontinent, GC — Greater Caucasian island arc

Baikalian endogenic event with the following age figures — 603, 609, 642, 648, 651, 657 and 658 ± 11 Ma ($\text{Th/U} = 0.362\text{--}1.613$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -1.6 \pm -18.2$ and $T_{\text{DM}}^{\text{C}} = 1689\text{--}2696$ Ma). M.L. Somin [26] by *SHRIMP* method in magmatites and metamorphites of Buulgen metamorphic complex the age of detrital zircons — 2390–670 Ma is established.

In the Late Variscan granites of the Elbrus sub-zone in the cores of three zircon crystals inherited Baikalian age of endogenic mineralization is established (Table 2): 629 ± 11 , 630 ± 11 and 690 ± 12 Ma ($\text{Th/U} = 1.1206\text{--}0.758$, $\varepsilon_{\text{Hf}}(T) = -2.1\text{--}3.8$ and $T_{\text{DM}}^{\text{C}} = 1325\text{--}1743$ Ma). In infrastructure of the zone M.L. Somin [26] by *SHRIMP* method detrital zircons age dated — 1780–560 Ma, but V.I. Gerasimov et al. [11] by isotopic dating U-Th-Pb system of detrital zircons from metamorphites — 2850–540 Ma are obtained.

Geodynamic evolution of the Caucasus during Precambrian and Early Paleozoic time. Aforecited data about geological structure, character of sedimentation and magmatism, geology and the age of ophiolites, side by side with paleomagnetic data and global plate tectonic reconstructions, allow to consider main features of the geodynamic evolution of the territory of Georgia and adjacent

areas. The evolution is closely related to the development of a very vast surrounding area; therefore, it is considered against the background of entire central segment of the Mediterranean orogenic belt.

Magmatism and metamorphism of different type, being a reflection of thermobaric field variation in external shells of the Earth, represent direct consequence of geodynamic settings in various structural unites of the Earth's crust and lithosphere. A model revealing tectonic settings of realization of magmatism and metamorphism and their connection with other endogenic processes participating in formation of the Earth's crust can be constructed namely on geodynamic basis.

The most important issue for reconstruction of geodynamic settings is to establish a nature and location of Paleoceanic basins. The existence of oceanic realm in the area of the Mediterranean belt in Neoproterozoic is shown by a number of various global reconstructions.

The modern plate tectonic reconstructions are made at the global scale, as well as for Variscan-Alpine orogeny. For global plate tectonic reconstructions integrated data on dynamic plate boundaries, ocean spreading rates, restored synthetic oceanic isochrones and major tectonic and mag-

matic events are used [27]. According to these reconstructions at the beginning of Ordovician (~490 Ma age) the Prototethys was located between the Baltica and Gondwana land.

Geological information and paleomagnetic data referring separate regions are not completely applied in these global reconstructions. Indicative facts of that in the Caucasian region are the following: disregarding the existence of some exposures of Late Precambrian — Paleozoic ophiolites and paleomagnetic data indicated seemingly inherited development of the Paleotethys from Prototethys and preserving of relict oceanic basin up to Middle Jurassic. Therefore making the palinspastic sections of the Caucasus from above mentioned global paleoreconstructions we have used the following data: approximate size of oceans on separate stages of their development, location of big continental masses in the space. Principal attention was paid on specific geological (nature of magmatism, peculiarities of lithologic-stratigraphical section, geology and age of ophiolites) and also available paleomagnetic data for the Caucasian region.

The birth of the Prototethys in Neoproterozoic time is also confirmed by the existence of ophiolites of Late Precambrian age not only in its southern periphery (the Anti-Atlas, the Arabian-Nubian shield, the Loki, Murguz and Tsakhkunyats massifs), but also in northern periphery (the Alps, Bohemian and Dzirula massifs). Thus, proceeding from the presence of Precambrian ophiolites and Grenville and Baikalian supra-subduction regional metamorphism and granitoid formation within the Dzirula, Loki and Khrami massifs, we can assume quite confidently the existence of Prototethys ocean in the Caucasian segment of the Mediterranean belt (Fig. 8).

At the pre-Grenville time (1200 Ma and more) between the Baltica and Gondvana ancient continents, on the Proterozoic oceanic crust of Prototethys accumulation mainly of terrigenous sediments (mainly graywackes and psammites) and in a few amounts of basic volcanites took place. The land, supplying the Neoproterozoic basin by clastic material, was composed of subcontinental crust with predominant content of unsaturated by K₂O rocks. Total thickness of Neoproterozoic sedimentary cover was not less than 10 km.

The existence of Paleozoic or older oceanic basins is supposed also in the area of the contemporary Greater Caucasus (Fig. 8). It is confirmed by Paleozoic ophiolites in the Fore Range

zone and the Klich ophiolite sheet in the Pass subzone of the Greater Caucasus Main Range zone.

Data on magnetic anomalies indicating spreading of ophiolite belt of the Northern Caucasus show, that side by side with oceanic basin located to the south from the contemporary Main Range zone in Early and Middle Paleozoic between the contemporary Fore Range and Main Range zones another, so-called Arkhiz oceanic basin was located representing the "motherland" of ophiolite nappes of the Fore Range zone (Fig. 8). With the consideration of zircon age of the Buulgen complex amphibolites (600 ± 20 Ma), the existence of *N-MORB* type rocks in composition of Klich ophiolites, as well as paleomagnetic data, it can be assumed, that Southern Slope oceanic basin of the Greater Caucasus was laid in Late Precambrian as relatively small spreading basin (Fig. 8).

Later (apparently in Early-Middle Paleozoic) the Arkhiz basin began to develop. According to nature of volcanic complex of ophiolite association of the Fore Range zone this basin was of the marginal sea type.

The rocks of the Caucasian segment of the Mediterranean orogenic belt underwent prograde regional metamorphism in supra-subduction conditions by both sides of Proto-Paleotethys and along the northern margin of small oceanic basin of the Southern slope of the Greater Caucasus (Fig. 8). Later they experienced supra-subduction regional metamorphism, mainly during the Early- and Late Variscan orogenies.

Conclusions. Precambrian magmatites and metamorphites within Georgia crops out in the Dzirula, Khrami and Loki crystalline massifs and in the Pass and Elbrus subzones of the Main Range zone of the Greater Caucasus.

In the Dzirula massif by geological and isotope-geochronological data the following ages of different rocks and events are confidently dated: Proterozoic age (>1200 Ma) of initial rocks of the gneiss-migmatite complex; their Grenville regional metamorphism (1000–800 Ma, $T = 700\text{--}720$ °C, $P = 2.6\text{--}2.7$ kb); Neoproterozoic age of metababrocks (800–640 Ma) and Baikalian age of the quartz-diorite orthogneisses (640–560 Ma). Precambrian rocks of typical ophiolite complex are associated with the allochthonous metamorphic complex of the Dzirula massif.

Within the Khrami massif Proterozoic (>1000 Ma) volcanic-sedimentary rocks as a result of Grenville regional metamorphism (~940–900 Ma,

$T = 700\text{--}720^{\circ}\text{C}$, $P = 2.6\text{--}2.7$ kb) are metamorphosed into the plagiogneiss-plagiomigmatite complex.

In the Loki crystalline massif Precambrian rocks are represented by tectonic sheet of ophiolite complex and by "oceanic granites".

Scanty isotope-geochronological data of Precambrian rocks of the Main Range zone of the Caucasus, along with geological data, show that in the Pass subzone endogenic events of Grenville (1000–800 Ma) and Baikalian (660–600 Ma) age took place, but in the Elbrus subzone — only Baikalian (690–630 Ma) endogenic process is established.

The Precambrian rocks underwent prograde regional metamorphism in supra-subduction conditions by both sides of Proto-Paleotethys and along the northern margin of small oceanic basin of the Southern slope of the Greater Caucasus. Later they experienced supra-subduction regional metamorphism, mainly during the Early- and Late Variscan orogenies.

We are thankful to Prof. Sun-Lin Chang and Han-Yi Chin (Department of Geosciences National Taiwan University) for LA-ICP-MS U-Pb zircon age determinations.

REFERENCES

1. Anderson T. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report ^{204}Pb // Chem. Geol. — 2002. — **192**. — P. 59–79.
2. Gamkrelidze I. Terranes of the Caucasus and adjacent areas // Bull. Acad. Sci. Georgia. — 1997. — **155**, No 3. — P. 75–81.
3. Gamkrelidze I.P., Dumbadze G.D., Kekelia M.A., Khmaladze I.I., Khutishvili O.D. Ophiolites of the Dzirula massif and the problem of the Paleotethys on the Caucasus // Geotektonika. — 1981. — **5**. — P. 23–33.
4. Gamkrelidze I., Shengelia D. New data on the interrelation and age of the Dzirula crystalline massif constituting rocks // Bull. Acad. Sci. Georgia. — 1998. — **158**, No 1. — P. 93–96.
5. Gamkrelidze I., Shengelia D., Shvelidze I., Vashakidze G. New date on the geological structure of the Loci crystalline massif // Bull. Acad. Sci. Georgia. — 1999. — **161**, No 1. — P. 93–97.
6. Gamkrelidze I.P., Shengelia D.M., Dudauri O.Z., Tsutsunava T.N. The Caucasus in Precambrian time // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2004. — **26**, No 3. — P. 53–61 (in Russian).
7. Gamkrelidze I.P., Shengelia D.M. Precambrian-Paleozoic regional metamorphism, granitoid magmatism and geodynamics of the Caucasus. — Moscow : Nauch. Mir, 2005. — 458 p. (in Russian).
8. Gamkrelidze I., Shengelia D., Tsutsunava T. Precambrian Regional Metamorphism, Magmatism and Geo-dynamics of the Caucasus // Proc. Bundelkhand Univ., India. — 2005. — P. 195–200.
9. Gamkrelidze I., Shengelia D., Tsutsunava T., Shubitidze L. New Petro- and Geochemical Data on Precambrian Magmatites of the Caucasus // Proc. Geol. Inst., Georgia. — 2008. — **124**. — P. 190–203.
10. Gamkrelidze I., Shengelia D., Tsutsunava T., Sun Lin Chung, Han-Yi Chin, Chikhelidze K. New Data on the U-Pb Zircon Age of the Pre-Alpine Crystalline Basement of the Black Sea-Central Transcaucasian Terrane and their Geological Significance // Bull. Acad. Sci. Georgia. — 2011. — **5**, No 1. — P. 64–76.
11. Gerasimov V.U., Pismennyi A.N., Enna N.L. Zirkonometry of Metagranitoids of Cristallinicum of the Greater Caucasus. Magmatism and metamorphism of the Earth's history // Abstr. of XI All-Union Petrogr. Meet. — 2002. — **1**. — P. 167–168.
12. Holdaway M.J. Recalibration of the GASP Geobarometer in light recent garnet and plagioclase activity models and versions of the garnet-biotite geothermometer // Amer. Miner. — 2001. — **86**. — P. 1117–1129.
13. Jackson S.P., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chem. Geol. — 2004. — **211**. — P. 47–69.
14. Khutishvili O.D. Tectonics and the Formation History of the Khrami Crystalline Massif // Proc. Geol. Inst. Acad. Sci. GSSR. New ser. — 1977. — Is. 56. — P. 109.
15. Khutishvili O.D. Content, Structure and Formation of the Dzirula Salient of the Pre-Alpine Basement // Proc. Geol. Inst. Acad. Sci. Georgia. New ser. — 1991. — Is. 103. — P. 155.
16. Korikovsky S.P., Larikova T.L., Gerasimov V.Yu. Retrograde Andalusite and Staurolite Coronas around Spinel in Garnet-Cordierite-Sillimanite-biotite Gneisses of the Dzirula Massif (Georgia) // Dokl. Earth Sci. — 2009. — **425**, No 2. — P. 283–286.
17. Ludwig K.R. Isotop v. 3.0: a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley geochronology Center: Spec. Publ. — 2003. — No 4. — P. 70.
18. Okrostsvardze A.V., Clarke, D., Reynolds P. Sm-Nd, Rb-Sr and K-Ar isotope system and geochemistry and geochronology age of the pre-Apine granitoids of Dzirula salient of the Caucasus median massif // Proc. Geol. Inst. Acad. Sci. Georgia. New ser. — 2002. — Is. 117. — P. 173–186 (in Russian).
19. Petrology of Metamorphic Complexes of the Greater Caucasus. — Moscow : Nauka, 1991. — 232 p. (in Russian).
20. Pitcher W. Granites and get more granites forty years on // Geol. Rdscn. — 1987. — Bd. 76. — P. 51–79.
21. Powell R., Holland T.J.B. On thermobarometry // J. Metamorphic Geol. — 2008. — **26**. — P. 155–179.
22. Shengelia D.M. Mono- and polycyclic regional metamorphism of the crystalline basement of the Cauca-

- sus // Proc. Geol. Inst. Acad. Sci. Georgia. New ser. — 2000. — Is. 115. — P. 282—299.
23. Shengelia D.M., Akhvlediani R.A., Ketskkoveli D.N. Graphite Thermometer // Dokl. Acad. Sci. USSR. — 1977. — **235**, No. 6. — P. 1407—1409 (in Russian).
 24. Shengelia D., Gamkrelidze I., Tsutsunava T., Chichinadze G., Maisuradze N., Vardanashvili K. About Geochemistry of Early Variscan Granitoids of the Main Range of the Caucasus // Bull. Acad. Sci. Georgia. — 2008. — **2**, No 2. — P. 59—63.
 25. Slama J., Kosler J., Condon D.J., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. Plesovice zircon — A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis // Chem. Geol. — 2008. — **249**. — P. 1—35.
 26. Somin Mark L. Pre-Jurassic Basement of the Greater Caucasus: Brief Overview // Turkish J. Earth Sci. — 2011. — **20**. — P. 1—65.
 27. Stampfli G.M., Borel G.D. A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic continental by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrones // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2002. — **196**. — P. 17—33.
 28. Tedliashvili K. Petrogenetic model of the Precambrian regional metamorphism of the Khrami Crystalline massif // Bull. Sci. Georgia. — 2013. — **7**, No 3. — P. 67—73.
 29. Tedliashvili K. New data on stages in the formation of the pre-Alpine continental crust beneath the Khrami crystalline massif (Caucasus) // Dokl. Earth Sci. — 2013. — **453**, Pt 2. — P. 1188—1192.
 30. Tsutsunava T., Ikoshvili N. About Metamorphites of the Khrami Crystalline Massif // Proc. Georgian Techn. Univ. — 1998. — **420**, No 4. — P. 78—85.
 31. Tsutsunava T., Shubitidze L., Chikhelidze K., Tedliashvili K. Petro- and geochemical peculiarities of pre-Alpine metabasites of the Dzirula crystalline massif (the Caucasus, Georgia) // Proc. Geol. Inst. Acad. Sci. Georgia. New ser. — 2010. — Is. 125. — P. 151—163.
 32. Zakariadze G.S., Karpenko S.F., Basilev B.A., Adamia Sh.A., Oberhaensly R.E., Solov'eva N., Lialikov A.V. Petrology, geochemistry and Sm-Nd age of the pre-Late Hercynian Paleoceanic complex of the Dzirula salient, Transcaucasian massif // Petrologiya. — 1998. — **6**, No 4. — P. 422—444.
 33. Zakariadze G., Yildirm D., Adamia Sh., Oberhansli R., Karpenko S., Bazilev B., Soloveva N. Geochemistry and geochronology of the Neoproterozoic Pan-African Transcaucasian Massif (Republic of Georgia) and implications for island arc evolution of the Late Precambrian Arabian-Nubian Shield // Gondwana Res. — 2007. — **11**. — P. 92—108.
 34. Wu C.M., Cheng B.H. Valid garnet-biotite (GB) geothermometry and garnet-aluminum silicate-plagioclase-quartz (GASP) geobarometry in metapelitic rocks // Lithos. — 2006. — **89**. — P. 1—23.

Received 18.06.2014

I.P. Гамкелідзе, Д.М. Шенгелія, О.З. Дудаури,
Т.Н. Чцуунава, Г.Л. Чичінадзе

Інститут геології ім. А.І. Джанелідзе Тбіліського державного університету ім. І. Джавахішвілі 0186, м. Тбілісі, Грузія, вул. А. Політковської, 5
E-mail: odudauri@gmail.com; gamkrelidzei@yahoo.com; d_shenge@yahoo.com; tsutsunava@yahoo.com; geolog@gv.acnet.ge

ДОКЕМБРІЙСЬКИЙ РЕГІОНАЛЬНИЙ МЕТАМОРФІЗМ І МАГМАТИЗМ ГРУЗІЇ ТА ГЕОДИНАМІКА КАВКАЗУ

У межах Кавказького сегмента Середземноморського колізійного орогенного поясу виділено Великокавказький, Чорноморсько-Центральнозакавказький, Бейбурт-Севанський та Іран-Афганський террейни, які в геологічному минулому були острівними дугами або мікроконтинентами. З точки зору сучасної структури, це акреційні террейни першого порядку, розділені дістовірними або передбачуваними офіолітовими швами різного віку — релікти великих і малих океанічних басейнів. Докембрійські осадові, вулканогенні та інтрузивні породи в межах території Грузії відслонюються у Дзирульському та Храмському кристалічних масивах (Чорноморсько-Центральнозакавказький террейн), у зоні Головного хребта (Великокавказький террейн) і в Локському кристалічному масиві (Бейбурт-Севанський террейн). Вік порід встановлений за геологічними даними і за допомогою *LA-ICP-MS* (U-Pb датування по цирконах). Докембрійські породи зазнали впливу регіонального метаморфізму Гренвільського (1000—800 Ma), Байкальського (650—550 Ma) і Пізньобайкальського (540—500 Ma) етапів в супрасубдукційних умовах по обидві сторони від Прото-Палеотетісу і вздовж північного краю малого океанічного басейну Південного схилу Великого Кавказу. Пізніше вони підлягали змінам в умовах супрасубдукційного регіонального метаморфізму протягом ранньо- (~345—335 Ma) і пізньогерцинського (330—335 Ma) тектогенезу.

Ключові слова: Кавказ, докембрійські породи, метаморфізм, геохронологія, геодинаміка.

I.P. Гамкелідзе, Д.М. Шенгелія, О.З. Дудаури,
Т.Н. Чзуунава, Г.Л. Чичінадзе

Институт геологии им. А.И. Джанелидзе Тбилисского государственного университета им. И. Джавахишвили 0186, г. Тбилиси, Грузия, ул. А. Политковской, 5
E-mail: odudauri@gmail.com; gamkrelidzei@yahoo.com; d_shenge@yahoo.com; tsutsunava@yahoo.com; geolog@gv.acnet.ge

ДОКЕМБРІЙСКИЙ РЕГІОНАЛЬНИЙ МЕТАМОРФІЗМ І МАГМАТИЗМ ГРУЗІЇ І ГЕОДИНАМІКА КАВКАЗА

В пределах Кавказского сегмента Средиземноморского коллизионного орогенного пояса выделены Большешекавказский, Черноморско-Центральнозакавказский, Бейбурт-Севанский и Иран-Афганский террейны,

которые в геологическом прошлом представляли собой островные дуги или микроконтиненты. С точки зрения современной структуры, это аккреционные террейны первого порядка, разделенные достоверными или предполагаемыми оphiолитовыми швами разного возраста — реликты больших и малых океанических бассейнов. Докембрийские осадочные, вулканогенные и интрузивные породы в пределах территории Грузии обнажаются в Дзирильском и Храмском кристаллических массивах (Черноморско-Центральнозакавказский террейн), в зоне Главного хребта (Большекавказский террейн) и в Локском кристаллическом массиве (Бейбурт-Севанский террейн). Возраст пород установлен на основании геологических данных и с

помощью *LA-ICP-MS* (U-Pb датирование по цирконам). Докембрийские породы подверглись влиянию регионального метаморфизма Гренвильского (1000—800 Ma), Байкальского (650—550 Ma) и Позднебайкальского (540—500 Ma) этапов в супрасубдукционных условиях по обе стороны от Прото-Палеотетиса и вдоль северного края малого океанического бассейна Южного склона Большого Кавказа. Позже они испытали изменения в условиях супрасубдукционного регионального метаморфизма в течение ранне- (~345—335 Ma) и позднегерцинского (330—335 Ma) тектогенеза.

Ключевые слова: Кавказ, докембрийские породы, метаморфизм, геохронология, геодинамика.

УДК 549.0

О.І. МАТКОВСЬКИЙ¹, І.М. НАУМКО², Л.З. СКАКУН¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

² Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79053, м. Львів, Україна, вул. Наукова, 3а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua

НОВИЙ СУЧASНИЙ ПІДРУЧНИК З МІНЕРАЛОГІЇ

Видавництвом Київського національного університету імені Тараса Шевченка опубліковано новий сучасний україномовний підручник "Мінералогія" у двох частинах (автори — В.І. Павлишин, С.О. Довгий). Першу частину відкриває вступ до мінералогії, у ній же викладено засади кристалохімії, морфології, мікро- та наномінералогії. Друга частина присвячена властивостям та генезису мінералів і прикладній мінералогії, а також містить діагностичні таблиці мінералів. Потреба в сучасному підручнику з мінералогії в Україні давно назріла, його поява є дуже своєчасною. Епіграфом до обох частин рецензованого підручника є важливі визначення: "Мінералогічна наука — це дуже вагома в сучасному суспільстві сфера людської діяльності, в якій напрацьовуються, систематизуються і скеруються у практичне русло знання про мінерали. Найважливіше завдання сучасної мінералогії — сприяти розширенню мінерально-сировинної бази, створенню нових видів мінеральної сировини та її раціонального використання".

У сучасному суспільстві виняткового значення набувають ті фундаментальні науки, які швидко дають практичний ефект. Серед наук геологічного циклу до таких належить насамперед мінералогія, знання основ якої розширює світогляд і пізнання об'єктивних законів природи, а також сприяє вивченю якостей і характеристик мінералів. Практичне значення обумовлене генетичними особливостями мінералів, вивченням процесів і закономірностей формування родовищ корисних копалин, забезпеченням розвитку мінерально-сировинної бази держави. Отже, створення сучасних підручників з мінералогії є вимогою часу і суспільства.

Видавництвом КНТ опубліковано новий сучасний україномовний підручник "Мінералогія" у двох частинах (Ч. 1. Вступ до мінералогії. Кристалохімія, морфологія і анатомія мінералів. Мікromінералогія і наномінералогія : Підр. —

К. : КНТ, 2008. — 536 с.; 259 іл.; 33 табл.; Ч. 2. Властивості мінералів. Генезис мінералів. Прикладна мінералогія. Діагностичні таблиці мінералів. — К. : КНТ, 2013. — 528 с.). Його авторами є *Володимир Павлишин* — доктор геолого-мінералогічних наук, професор кафедри геохімії, мінералогії і петрографії Київського національного університету імені Тараса Шевченка і *Станіслав Довгий* — доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України, президент Малої академії наук України. Підручник затверджений Міністерством освіти і науки України для студентів геологічних та гірничих спеціальностей вищих навчальних закладів.

Потреба в сучасному підручнику з мінералогії в Україні давно назріла і його поява, безперечно, є дуже своєчасною, заслуговує похвалі та вдячності авторам. Адже останній з україномовних підручників "Курс мінералогії" Є.К. Лазаренка видано ще в 1970 р. і він вже став бібліографічною рідкістю. Новіші та сучасні підручники, випущені за межами Украї-

ни (А.В. Миловский, О.В. Кононов "Мінералогія", 1982; И. Костов "Мінералогія", 1993; А.Г. Булах "Общая минералогия", 2002; Х. Батти, А. Принч "Мінералогія для студентів", 2003; H.R. Wonk, H. Bulach "Minerals", 2003 та ін.), і конспекти лекцій Л.З. Скакуна (Мінералогія. Ч. 1. Загальна мінералогія, 2002; Ч. 2. Систематична мінералогія, 2002; Ч. 3. Систематична мінералогія, 2003), опубліковані видавничим центром ЛНУ ім. Івана Франка, не настільки детальні та інформативні.

Перша частина підручника складається з переднього слова, чотирьох розділів, висновків, переліку використаної та рекомендованої літератури, додатків, покажчиків термінів і мінералів.

У передньому слові автори вказують на деякі особливості підручника, зокрема нетрадиційну структуру, а також зазначають, що намагались "... наблизити зміст книги до розуміння мінералогії насамперед як генетичної науки, покликаної висвітлювати природну історію мінерального царства" (с. 8).

Оригінальним невеликим за обсягом є перший розділ "Вступ до мінералогії", який охоплює шість підрозділів. У першому з них "Мінералогія як фундаментальна наука, основні поняття" дуже детально в історичному плані висвітлено основні поняття мінералогії, наведено авторські визначення мінералогії, мінералу, мінерального індивіду та виду, різновиду мінерального виду (мінерального різновиду). За визначенням мінералу, запропонованим А.Г. Булахом, "мінерал — природна хімічна сполучка кристалічної будови, що утворюється внаслідок прояву геологічного процесу". Такі мінерали віднесені до головних об'єктів мінералогії. До другорядних об'єктів мінералогії віднесено мінералоїди, штучні мінерали, техногенні мінерали, біомінерали. До них, очевидно, належать і космогенні мінерали.

Фундаментальність мінералогічної науки задекларована у назві підрозділу, але недостатньо роз'яснена. Зазначено лише, що "Сучасна мінералогія має всі ознаки фундаментальної науки і тому є основою розвитку багатьох галузей економіки" (с. 9). Авторам варто було наголосити, що саме отримання нових знань про мінерал як об'єкт мінералогії дає змогу відтворювати процеси, що відбуваються у флюїдному середовищі кристалізації та під час перетворення мінеральної речовини, а, отже, зробити вагомий внесок у пізнання законів

природи. У кожному мінеральному індивіді зафіксовано певну фізичну та хімічну ситуацію і, відповідно, геологічні процеси, що відбувались одночасно з формуванням цього мінералу. Існує багато типів мінеральних індивідів, характерних для різних геологічних умов. Отож, саме мінералогія як одна з найважливіших фундаментальних природничо-історичних наук відіграє визначальну роль у геологічних наукових побудовах.

Надто коротким є другий підрозділ, присвячений зв'язкам мінералогії з іншими науками.

У третьому підрозділі вдало і чітко викладено історію мінералогії по певних етапах її розвитку, якими є: передісторія мінералогії — від стародавніх часів до кінця VII ст.; зародження мінералогії (VII—XVI ст.); становлення мінералогії (XVI — початок XIX ст.) — фізичний етап або фізико-морфологічний період; хімічний (XIX ст. — 20-ті рр. ХХ ст.), кристалохімічний (20—60-ті рр. ХХ ст.) і фізико-онтогенічний (з 1960-х рр.) етапи розвитку мінералогії.

З останнім етапом пов'язаний найбільш плідний розвиток двох наукових напрямів — фізики й онтогенії мінералів, а також зародження нового напряму — наномінералогії. На жаль, у цьому підрозділі майже проігноровано ще один важливий напрям — термобарогеохімію — науку про вивчення включень у мінералах, який досить інтенсивно розвивався протягом ХХ ст. Розвиток цього напряму стисло висвітлено в історії генетичної мінералогії у другій частині підручника. На наш погляд, останній етап розвитку мінералогії логічніше було б назвати фізико-генетичним. Завершується третій підрозділ цікавою і важливою інформацією про динаміку відкриття мінералів, проілюстровану відповідною діаграмою.

Четвертий підрозділ присвячений структурі та завданням мінералогії, а два останні є новими для таких підручників. Вони стосуються ролі мінералів і мінералогії в науково-технічному прогресі та відомостей про мінералогічні центри, товариства, видання.

Найбільший за обсягом другий розділ присвячено питанням кристалохімії мінералів. Він має чотири підрозділи, в першому з яких коротко викладено історію кристалохімії мінералів. У другому підрозділі "Атоми і кристали" подано дуже грунтовну характеристику атомів, описано типи хімічного зв'язку, розміри та ефективні заряди у кристалах, розглянуто координатні числа та координатні поліедри,

щільні упаковки атомів та іонів. Третій підрозділ висвітлює особливості кристалічної структури мінералів. Він розпочинається з розгляду загальних відомостей, опису 14 граток Браве, федорівських (просторових) груп симетрії, способів зображення структур кристалів, структурних типів та мотивів мінералів. Далі наводиться дуже глибокий аналіз морфотропії, поліморфізму і політипізму, порядку-непорядку і дефектів у мінералах. Завершується підрозділ аналізом загальних поглядів на кристалічну структуру мінералів і чинників, що її зумовлюють. У четвертому підрозділі розглянуто хімічний склад та ізоморфізм. Подано загальну характеристику хімічного складу мінералів, основних понять, історичних відомостей та теоретичних зasad вчення про ізоморфізм мінералів. Дуже детально описано типи, чинники та правила ізоморфізму, розпад твердих розчинів і його генетичне значення, роль водню та радіоактивних елементів у мінералах. Завершується цей підрозділ надто стислим аналізом кристалохімічних формул мінералів.

Розділ 3 "Морфологія і анатомія мінералів" складено з п'яти підрозділів. Перший з них стосується історичних відомостей та загальних положень, другий — морфології мінеральних індивідів і чинників, що її обумовлюють. Наведено характеристики габітусу та обрису кристалів, рельєфу на гранях, скелетних, ниткоподібних, розщеплених і скручених кристалів. У підрозділі "Анатомія мінералів", окрім історичних та загальних відомостей, проаналізовано елементи анатомії кристалів та методи їх виявлення, включення у кристалах і закони анатомії кристалів. У четвертому підрозділі описано закономірні зростки, найбільш детально — паралельні, двійникові та епітаксичні. Третій розділ закінчується описом морфології мінеральних агрегатів, зокрема розглянуто особливості поверхонь стикання між мінеральними індивідами, критерії визначення відносного їхнього віку, а також характеристику зернистих, секреційних й конкреційних мінеральних агрегатів.

Перша частина книги завершується невеликим за обсягом четвертим розділом "Аморфний, метаміктний, колоїдний та ультрадисперсний стан речовини. Мікромінералогія і наномінералогія. Квазікристали". Тут вперше у підручнику з мінералогії висвітлено новий напрям мінералогічної науки — наномінералогію. "Дослідження природи та будови речовини на нано-

рівні й розробка технологій нанокристалічних матеріалів нині належить до числа фундаментальних наукових проблем. Наномінералогія — це новий світ структурно й морфологічно впорядкованих об'єктів, які являють собою або індивіди, або автономізовані фрагменти індивідів.

Нанорівень природних речовин — це витоки речовинних структур і структурних функцій, індивідуалізації й агрегації речовини. Тут прихована таємниця абіогенезу, утворення живого з неживого, а у геологів відкривається приваблива перспектива відкриття родовищ природної наноречовини" (с. 445).

Друга частина підручника складається з передмови, чотирьох розділів (5—8), післямови, списку літератури, додатків, покажчика мінералів і термінів. У передмові зазначено, що автори "... замінили добре напрацьованій в мінералогії розділ "Систематична мінералогія" на "... опис поширеніх мінералів у формі діагностичних таблиць", а також "... намагалися, поряд з характеристикою атрибутів мінералів, акцентувати увагу передусім на мінералогію як генетичну дисципліну, оскільки генезис мінералів відповідальний за число мінеральних видів, кількість і якість мінеральної сировини, розподіл мінералів у природі" (с. 7).

П'ятий розділ присвячений властивостям мінералів: симетрія та анізотропія фізичних властивостей мінералів; світлозаломлення в кристалах; світлозаломлення й прозорість мінералів; світловідбиття й блиск мінералів; забарвлення мінералів; люмінесценція мінералів; густина мінералів; механічні властивості мінералів; магнітні властивості мінералів; електричні властивості мінералів. Дуже детально описано забарвлення і люмінесценцію мінералів, до написання текстів щодо цих властивостей заличено фахівців, докторів геолого-мінералогічних наук Олексія Платонова й Аркадія Таращана.

Найбільшим за обсягом (понад 250 с.) є шостий розділ, присвячений генезису мінералів. Він містить шість підрозділів, у яких, окрім історичних відомостей, загальних положень та структури сучасної генетичної мінералогії, ретельно проаналізовано особливості зародження, росту, зміни й руйнування мінералів, геологічних процесів мінералоутворення, типоморфізму і фазій мінералів.

Новими у другій частині підручника є два останні розділи. Невеликий за обсягом, але дуже важливий сьомий розділ висвітлює основні

засади прикладної мінералогії, серед яких виділено і стисло схарактеризовано десять напрямів досліджень: 1) мінералогічне вивчення родовищ корисних копалин, мінералогічне картування; 2) пошукова (пошуково-оцінювальна) мінералогія; 3) технологічна мінералогія й наномінералогічні технології; 4) виявлення нових видів мінеральної сировини; 5) технічна мінералогія; 6) мінералогічне матеріалознавство; 7) мінералогія техногенезу; 8) екологічна мінералогія; 9) мінерали як ліки (медична мінералогія); 10) гемологія і мінералогічна експертиза.

У восьмому розділі "Діагностичні таблиці мінералів" вміщено інформацію про 226 найпоширеніших і практично значущих мінералів. Важливість таких таблиць у вивченні мінералогії беззаперечна. Але, на наш погляд, невдаює розірваність власне діагностичних таблиць та умов знаходження і асоціацій мінералів, наведених у примітці, як і розташування мінералів за білском. Мабуть, доцільніше було навести опис мінералів у систематичному порядку, адже в передмові до другої частини вказано, що діагностичні таблиці мінералів повинні замінити їх систематичний опис.

Вражают у підручнику деякі додатки та списки використаної та рекомендованої літератури. Надзвичайно важливим з точки зору засвоєння студентами курсу мінералогії є ілюстративний матеріал, поданий у текстовій частині та у вигляді додатків — кольорових фотографій.

У першій частині це додаток III "Форми знаходження мінералів у природі (атлас)", де представлені форми мінералів від майже ідеальних багатогранників до сильно дефектних кристалів (складних індивідів або патологічних кристалів).

У другій частині — додаток I "Онтогенія мінералів (атлас)", який ілюструє особливості зародження і росту мінералів, характер їхніх індивідів та агрегатів, зміни та руйнування мінералів.

Дуже важливим у другій частині є додаток II "Основні мінерали окремих хімічних елементів". До їхнього переліку віднесено мінерали,

що мають або можуть мати промислове значення як складова руд корисних копалин. Різними позначками виділено мінерали, що використовуються у природному вигляді (без руйнування), а також найпоширеніші породо- і породо-рудоутворювальні жильні й акцесорні мінерали. В додатках V (перша частина) і III (друга частина) викладено інформацію про історичні персоналії, що вплинули на розвиток мінералогії.

Є й інші загальні зауваження і побажання:

1. Деяким розділам і підрозділам (особливо другої частини підручника) властива монографічність, а вони мали б бути більш стислими і чіткішими. У першу чергу — питання генезису мінералів, які дуже детально висвітлено у двох виданнях іншого сучасного підручника "Генезис мінералів" (В.І. Павлишин, О.І. Матковський, О.С. Довгий, 2003, 2007).

2. Цілісності підручнику додали б відомості про класифікацію мінералів.

3. Список літератури доцільно обмежити тільки рекомендованими навчальними і довідковими виданнями.

4. Відчувається незавершеність підручника, зокрема через відсутність хоча б стислої систематичної частини.

Проте необхідно відзначити фундаментальність і новизну підручника, його відповідність вимогам часу. Вихід у світ цих двох книг є яскравим явищем в українській мінералогічній науці, адже вони є не лише підручником, це — багатогранне дослідження сучасного стану мінералогії. Підручник буде корисний не лише студентам, а й аспірантам, викладачам і науковцям. Він допоможе забезпечити належну фахову підготовку мінералогів, праця яких спрямована на глибоке й усебічне дослідження мінералів як основи відтворення історії порід і руд у контексті вирішення прикладних проблем, а також стане у пригоді аматорам і колекціонерам коштовного та виробного каміння.

Рецензований підручник заслуговує відзначення не лише на фаховому і відомчому, але й на державному рівні.

Надійшла 25.03.2014

O.I. Matkovsky¹, I.M. Naumko², L.Z. Skakun¹

¹ Львовский национальный университет
имени Ивана Франко
79005, г. Львов, Украина, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

² Институт геологии и геохимии горючих
ископаемых НАН Украины
79053, г. Львов, Украина, ул. Научная, 3а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua

НОВЫЙ СОВРЕМЕННЫЙ УЧЕБНИК ПО МИНЕРАЛОГИИ

Издательством Киевского национального университета имени Тараса Шевченко опубликован новый современный украиноязычный учебник "Минералогия" в двух частях (авторы — В.И. Павлишин, С.А. Довгий). Первую часть открывает вступление в минералогию, в ней же изложены основы кристаллохимии, морфологии, микро- и наноминералогии. Вторая часть посвящена особенностям и генезису минералов и прикладной минералогии, а также содержит диагностические таблицы минералов. Необходимость в современном учебнике по минералогии в Украине давно назрела, его появление очень своевременно.

O.I. Matkovsky¹, I.M. Naumko², L.Z. Skakun¹

¹ Ivan Franko Lviv National University
4, Hrushevskyi str., Lviv, 79005, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

² Institute of Geology and Geochemistry
of Combustible Fossils, NAS of Ukraine
3a, Naukova str., Lviv, 79053, Ukraine
E-mail: igggk@ah.ipm.ua

NEW CONTEMPORARY MANUAL IN MINERALOGY

The Publishing House of the T. Shevchenko National University of Kyiv has published a new contemporary manual *Mineralogy* in Ukrainian in two parts (authors V.I. Pavlyshyn, S.O. Dovhyi). Part I includes the Introduction in mineralogy, crystal chemistry, morphology, micromineralogy and nanomineralogy. Part II is devoted to properties and genesis of minerals, applied mineralogy and diagnostic tables of minerals. The demand of the contemporary manual in mineralogy is ripe in Ukraine, its appearance is very timely.

I.B. Кураєва

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: yuliiasun86@mail.ru

РЕЦЕНЗІЯ НА КОЛЕКТИВНУ МОНОГРАФІЮ "ГЕОХІМІЯ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА"

У 2012 р. була видана монографія "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника" (Е.Я. Жовинський, Н.О. Крюченко, П.С. Папарига. — К. : НВП "Інтерсервіс", 2012. — 100 с.), у якій викладено результати вивчення закономірностей розподілу хімічних елементів у деяких компонентах екосистеми Карпатського біосферного заповідника.

У рецензованій монографії наведено конкретну інформацію для фонового (базового) моніторингу — стеження за біосферними природними явищами. Такий моніторинг здійснюється переважно на базі біосферних заповідників.

Дослідження заповідних територій України є необхідною умовою проведення та організації еколого-геохімічного моніторингу навколошнього середовища. Обстежуючи "умовно чисті" території можна отримувати інформацію щодо закономірностей розподілу хімічних елементів в об'єктах довкілля для визначення їх фонових значень. Ці дані дають змогу контролювати стан атмосфери, гідросфери, педосфери, біоти та ландшафтів в цілому і визначати основні джерела їх забруднення.

В умовах напруженої екологічної ситуації інформація про закономірності розподілу хімічних елементів у об'єктах довкілля заповідних територій набуває важливого значення, оскільки може бути використана для адекватної еколого-геохімічної оцінки техногенно забруднених територій.

Колективна монографія "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника" присвячена дослідженню актуальної проблеми: встановленню особливостей розподілу

хімічних елементів у ґрунтах, підземних та поверхневих водах, рослинності, грибах та атмосферних опадах на територіях природно-заповідного фонду.

Монографія має логічну структуру і складається із чотирьох розділів. У основі всіх розділів — геологічні, геохімічні та екологічні дані, отримані авторами в результаті опрацювання багатого фактичного та експериментального матеріалу. Монографію вдало ілюструють змістовні таблиці, карти, схеми, кольорові малюнки, що покращує сприйняття наукової інформації, уточнюючи основні висновки.

У першому розділі монографії "Історія досліджень" наведено літературний огляд вітчизняних та закордонних досліджень щодо закономірностей розподілу важких металів у об'єктах довкілля Карпатського біосферного заповідника. Наведено результати попередніх досліджень щодо валового вмісту хімічних елементів у ґрунтах та осадових породах території.

У другому розділі "Геологічна будова і фізико-географічні особливості району" розглянуто природні умови, наведено геологічну, тектонічну та ландшафтно-геохімічну характеристики заповідника, а також детальну інформацію про поширені на його території ґрунти та рослинний покрив.

Третій та четвертий розділи є основними частинами монографії, де подано нові одержані та узагальнені авторами характеристики досліджуваних об'єктів. У третьому розділі "Закономірності розподілу хімічних елементів у об'єктах довкілля" викладено застосовану методику опробування ґрунтів, рослинності, природних вод, атмосферних опадів. Описано пробопідготовку, методики виконання аналітичних і експериментальних досліджень, а також опрацювання й інтерпретації результатів.

Встановлено закономірності латерального та радіального розподілу хімічних елементів, визначено форми їх знаходження у ґрунтах. Авторами вперше запропоновано визначення коефіцієнта ступеня забруднення, розрахованого як відношення ступеня рухомості важких металів у ґрунтах на глибині 15 см до ступеня їх рухомості на глибині 3–5 см. Запропонований коефіцієнт ступеня забруднення є важливим критерієм для розмежування техногенно забруднених та умовно чистих територій. Викладено детальну характеристику геохімічних властивостей хімічних елементів і природних та техногенних джерел їх надходження у ґрунти.

Вивчено розподіл металів у різних типах рослин, типових для букових та смерекових лісів досліджуваних ділянок. Встановлено особливості біологічного поглинання хімічних елементів рослинністю. За результатами визначення валового вмісту хімічних елементів у ґрунтах і у рослинах автори дійшли висновку, що найбільш важливим елементом-індикатором для ідентифікації техногенного забруднення на цій території є цинк.

Авторами досліджено геохімічні особливості підземних та поверхневих вод з метою визначення вмісту мікроелементів, тривалий дефіцит або надлишок яких призводить до порушення обміну речовин та захворювань у людини. Вперше зафіксовано підвищення вмісту низки хімічних елементів та їхніх рухомих форм у природних водах, джерела яких розташовані в зоні глибинного Рахівсько-Тисинського розлому. Проведено статистичне опрацювання результатів захворюваності та смертності населення у межах території Рахівсько-Тисинського розлому, на підставі чого встановлено, що у зоні впливу розлому середній показник смертності через онкологічні хвороби євищим, ніж поза нею. Також окрес-

лено території з підвищеним ступенем захворюваності на ендемічний зоб та каріес.

Проведено детальне моніторингове дослідження атмосферних опадів (дошових та снігових) за період з 2005 по 2010 р. Встановлено, що у досліджуваному регіоні актуальними є проблеми транскордонного перенесення речовин-забруднювачів з повітряними течіями.

Четвертий розділ "Особливості міграції хімічних елементів у трофічному ланцюгу" присвячений аналізу вмісту важких металів у рослинності. Виконано оцінку інтенсивності міграції важких металів у природних системах "ґрунт — рослинність", "ґрунт — гриби". Встановлено фоновий вміст деяких хімічних елементів (Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Li) у ґрунтах, грибах, рослинності. Проаналізовано вміст лантаноїдів та важких металів у кільцях росту бука лісового, встановлено кореляційні зв'язки хімічних елементів та проведено статистичну обробку даних. Доведено, що лантаноїди "маркують" посушливі періоди росту дерева, а важкі метали — вологі, однак лише лантан може слугувати індикатором забруднення.

Монографія "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника" є завершеною науковою працею, виконаною на високому рівні, актуальну, з науковою новизною та практичною цінністю. Отримані авторами результати дозволяють розглядати досліджені об'єкти довкілля Карпатського біосферного заповідника як еталонні для еколого-геохімічних досліджень відповідних природно-заповідних зон.

Результати, викладені в монографії, будуть корисними у процесі вирішення питань розмежування територій розвитку природних та техногенних аномалій, а також під час оцінювання екологічного стану сучасних об'єктів довкілля. Лише за допомогою таких досліджень можливе прогнозування екологічного стану довкілля і надання рекомендацій з метою своєчасного усунення природних та техногенних факторів шкідливого впливу на здоров'я населення.

Це наукове видання зацікавить широке коло фахівців, які досліджують проблеми геохімії, біогеохімії, екології та стане у пригоді викладачам у ході укладання навчальних курсів з екологічної геохімії як важливий етап розвитку досліджень у царині геохімії навколишнього середовища.

Надійшла 16.06.2014

ISSN 0204-3548. Mineral. Journ. (Ukraine). 2014. 36, No 3

I.V. Kuraieva

Інститут геохімії, мінералогії і рудообразування
ім. Н.П. Семененка НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: yuliasun86@mail.ru

РЕЦЕНЗІЯ НА КОЛЛЕКТИВНУЮ
МОНОГРАФІЮ "ГЕОХІМІЯ ОБ'ЄКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЇ СРЕДЫ КАРПАТСКОГО
БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА"

В 2012 р. була издана монография "Геохимия объектов окружающей среды Карпатского биосферного заповедника" (Э.Я. Жовинский, Н.О. Крюченко, П.С. Папарыга. — Киев : НВП "Интерсервис", 2012. — 100 с.), в которой изложены результаты изучения закономерностей распределения химических элементов в некоторых компонентах экосистемы Карпатского биосферного заповедника.

I.V. Kuraieva

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: yuliasun86@mail.ru

REVIEW ON THE COLLECTIVE MONOGRAPH
"GEOCHEMISTRY OF ENVIRONMENTAL
OBJECTS OF THE CARPATHIAN
BIOSPHERE RESERVE"

The monograph *Geochemistry of Environmental Objects of the Carpathian Biosphere Reserve* (E.Ya. Zhovynsky, N.O. Kryuchenko, P.S. Paparyha. — Kyiv : SPE Interservis Ltd., 2012. — 100 p.) was published in 2012. The book deals with results of studying the distribution regularities of chemical elements in some components of the ecosystem of the Carpathian Biosphere Reserve.

НАШІ АВТОРИ

Артеменко Геннадій Володимирович — д-р геол. наук, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Беспояско Едуард Олександрович — канд. геол. наук, гол. геолог. ПАТ "ІнГЗК", Кривий Ріг

Бибикова Елена Владимира — д-р геол.-минерал. наук, проф., гл. н. с. ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Брик Олександр Борисович — д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Гамкрелидзе Ираклий Петрович — д-р геол.-минерал. наук, акад. АН Грузии. Ин-т геологии им. А.И. Джанелидзе Тбилис. гос. ун-та им. И. Джавахишвили, Тбилиси, Грузия

Гуров Євген Петрович — д-р геол.-минерал. наук, с. н. с. ІГН НАН України, Київ

Дудаури Отар Захаревич — д-р геол.-минерал. наук, проф. Ин-т геологии им. А.И. Джанелидзе Тбилис. гос. ун-та им. И. Джавахишвили, Тбилиси, Грузия

Дудченко Наталія Олексandrівна — канд. біол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Жовинський Едуард Якович — д-р геол.-минерал. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від. 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

Кость Марія Вікторівна — канд. геол. наук, с. н. с., ІГіГК НАН України, Львів

Кріль Соломія Ярославівна — інж. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів, Україна

Крючченко Наталія Олегівна — д-р геол. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кураєва Ірина Володимирівна — д-р геол. наук, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кушнір Святослав Васильович — канд. хім. наук, с. н. с. ІГіГК НАН України, Львів

Матковський Орест Ілярович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., зав. каф. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Наумко Ігор Михайлович — д-р геол. наук, зав. від. ІГіГК НАН України, Львів

Паньків Роман Павлович — канд. геол. наук, н. с., зав. лаб. ІГіГК НАН України, Львів

Пермяков Віталій Вадимович — канд. техн. наук, с. н. с. ІГН НАН України, Київ

Польшин Ернест Васильович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІМ ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

Пономаренко Олександр Миколайович — д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, проф., дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Самборська Ірина Анатоліївна — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Скаакун Леонід Зіновійович — канд. геол.-мінерал. наук, доц., зав. каф. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Степенко Марина Євграфівна — н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Цимбал Степан Миколайович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Цимбал Юрій Степанович — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Цуцунава Тамара Нугзаровна — д-р геол.-мінерал. наук, гл. н. с. Ин-т геологии им. А.И. Джанелидзе Тбилис. гос. ун-та им. И. Джавахишвили, Тбилиси, Грузия

Чичинадзе Георгій Леванович — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. Ин-т геологии им. А.И. Джанелидзе Тбилис. гос. ун-та им. И. Джавахишвили, Тбилиси, Грузия

Шенгелиа Давид Михайлович — д-р геол.-мінерал. наук, акад. АН Грузии. Ин-т геологии им. А.И. Джанелидзе Тбилис. гос. ун-та им. И. Джавахишвили, Тбилиси, Грузия

На першій стор. обкладинки: закам'яніле дерево, зменшено.

На четвертій стор. обкладинки: кальцитовий онікс, зменшено.

Фото канд. геол. наук ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України В.М. Бельського

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ

ЖУРНАЛ



MINERALOGICAL
JOURNAL
(UKRAINE)

ISSN 0204-3548. Мінерал. журнал. 2014. Т. 36, № 3, 1-122

Індекс 70574