

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ • MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE) • Том (Volume) 43 • № 4 • 2021

ISSN 2519-2396 (Print)
ISSN 2519-447X (Online)

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

ЖУРНАЛ



43 TOM
volume

4

2021

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
О.М. ПОНОМАРЕНКО (Україна)
Б. Багінські (Польща)
А. Беккер (США)
О.Б. Бобров (Україна)
І. Броска (Словаччина)
А. Гаведа (Польща)
Ч. Гейгер (Австрія)
В.Д. Євтехов (Україна)
Н.Н. Єрьомін (Росія)
Е.Я. Жовинський (Україна)
В.М. Загнітко (Україна)
Ф.В. Камінський (Канада)
В.М. Квасниця (Україна)
С.Г. Кривдік
заступник головного редактора (Україна)
Г.О. Кульчицька
І.М. Луньова
відповідальний секретар (Україна)
М. Міхалік (Польща)
І.М. Наумко (Україна)
В.І. Павлишин
заступник головного редактора (Україна)
І.С. Перетяжко (Росія)
З. Савлович (Польща)
В.П. Семененко (Україна)
А. Соесу (Естонія)
Л.М. Степанюк (Україна)
В.О. Сьомка (Україна)
М.М. Таран (Україна)
Г. Франц (Німеччина)
В.М. Хоменко (Україна)
Є.Ф. Шнюков (Україна)
Л.В. Шумлянський (Україна)

Редактори

Б.А. Дехтяренко, В.В. Матросова

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

03142, м. Київ-142, пр-т 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
Вебсайт <http://mineraljournal.org.ua>

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief
O.M. PONOMARENKO (Ukraine)
B. Bagiński (Poland)
A. Bekker (USA)
O.B. Bobrov (Ukraine)
I. Broska (Slovak Republic)
A.L. Gawęda (Poland)
Ch.A. Geiger (Austria)
V.D. Evtekhov (Ukraine)
N.N. Eremin (Russia)
Ed.Ya. Zhovinsky (Ukraine)
V.M. Zagnitko (Ukraine)
F.V. Kaminsky (Canada)
V.M. Kvasnytsya (Ukraine)
S.G. Kryvdik
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
H.O. Kulchytska (Ukraine)
I.M. Lunova
Secretary-in-Chief (Ukraine)
M. Michalik (Poland)
I.M. Naumko (Ukraine)
V.I. Pavlyshyn
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
I.S. Peretyazhko (Russia)
Z. Sawlowicz (Poland)
V.P. Semenenko (Ukraine)
A. Soesoo (Estonia)
L.M. Stepanyuk (Ukraine)
V.O. Syomka (Ukraine)
M.M. Taran (Ukraine)
G. Franz (Germany)
V.M. Khomenko (Ukraine)
Ye.F. Shnyukov (Ukraine)
L.V. Shumlyansky (Ukraine)

Editors

B.A. Dekhtiarenko, V.V. Matrosova

EDITORSHIP ADDRESS

34, Akad. Palladin Ave., Kyiv-142, 03142
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
Website <http://mineraljournal.org.ua>

На *першій* та *четвертій* сторінках обкладинки — фігури природного травлення на кристалах берилу.

На *першій* сторінці збільшено в 3 рази, на *четвертій* — в 1,5.

Володарськ-Волинське пегматитове поле Житомирська обл., Україна.

З колекції Є. Науменка. Фото К. Сиви



МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

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

4 **43** TOM
VOLUME
2021 ЖОВТЕНЬ –
ГРУДЕНЬ

ЗМІСТ

Мінералогія

- Taran M.N.* Synthetic Co-Existing Wadsleyite β - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ and Ringwoodite γ - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$: an Optical Absorption Spectroscopy Study 3
- Antonenko T.S., [Brik A.B.], Tsymbal O.Yu., Dudchenko N.O., Ovsienko V.V., Cherevko Yu.I.* Phase Transformation of Hematite to Magnetite Under Microwave Treatment 11
- Багмут М.М., Калініченко Т.Г., [Брик О.Б.], Дудченко Н.О., Калініченко М.О.* Парамагнітні центри мінеральної компоненти відпаленої кісткової тканини 18

Петрологія

- Кривдік С.Г., Дубина О.В., Якубенко П.Ф.* Петрологічні особливості Корсунь-Новомиргородського анортозит-рапаківігранітного плутону 25

Геохімія

- Shumlyansky L.V., Kamenetsky V., Borodynya B.V.* Age and Composition of Zircons From the Devonian Petrivske Kimberlite Pipe of the Azov Domain, the Ukrainian Shield 50
- Степанюк Л.М., Коновал Н.М., Довбуш Т.І., Ковтун О.В., Висоцький О.Б., Снісар В.П.* Уран-свинцевий вік гранітів Кіровоградського масиву (Інгульський мегаблок Українського щита) 56

CONTENTS

Mineralogy

- Taran M.N.* Synthetic Co-Existing Wadsleyite β - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ and Ringwoodite γ - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$: an Optical Absorption Spectroscopy Study 3
- Antonenko T.S., [Brik A.B.], Tsymbal O.Yu., Dudchenko N.O., Ovsienko V.V., Cherevko Yu.I.* Phase Transformation of Hematite to Magnetite Under Microwave Treatment 11
- Bagmut N.N., Kalinichenko T.G., [Brik A.B.], Dudchenko N.O., Kalinichenko M.O.* Paramagnetic Centers of Mineral Component in Annealed Bone Tissue 18

Petrology

- Kryvdik S.G., Dubyna O.V., Yakubenko P.F.* Petrological Features of Korsun'-Novomyrhorod Anorthosite-Rapakivi Granite Pluton 25

Geochemistry

- Shumlyansky L.V., Kamenetsky V., Borodynya B.V.* Age and Composition of Zircons From the Devonian Petrivske Kimberlite Pipe of the Azov Domain, the Ukrainian Shield 50
- Stepanyuk L.M., Konoval N.M., Dovbush T.I., Kovtun O.V., Vysotsky O.B., Snisar V.P.* Uranium-Lead Age of Granites of Kirovohrad Massif of the Inhul Megablock of the Ukrainian Shield 56

<i>Артеменко Г.В., Степанюк Л.М., Самборська І.А., Бородиня Б.В., Швайка І.А., Гоголев К.І., Проскурка Л.І.</i> Вік та геохімія базит-ультрабазитових інтрузій Салтичанського антиклінорію (Західне Приазов'я)	63	<i>Artemenko G.V., Stepanyuk L.M., Samborska I.A., Borodynya B.V., Shvaika I.A., Gogolev K.I., Proskurka L.I.</i> Age and Geochemistry of Basite-Ultrabasite Intrusions of Saltych Anticlinorium (West Azov)	63
<i>Ішков В.В., Козій Є.С.</i> Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k_5 шахти "Капітальна", Донбас	73	<i>Ishkov V.V., Kozii Ye.S.</i> Distribution of Arsene and Mercury in the Coal Seam k_5 of the Kapitalna Mine, Donbas	73
Дискусії		Discussions	
<i>Возняк Д.К., Бельський В.М.</i> Ще раз про "магматичну" природу кристалів топазу з камерних пегматитів Волині (Український щит)	87	<i>Voznyak D.K., Belskyi V.M.</i> Again About the "Magmatic" Nature of Topaz Crystals From Chamber Pegmatites of Volyn (Ukrainian Shield)	87
Хроніка і бібліографія		Chronicle and Bibliography	
<i>Вовк К.В., Кошлякова Т.О.</i> Рішення Всеукраїнської наукової конференції "Геологічна наука в незалежній Україні"	98	<i>Vovk K.V., Koshliakova T.O.</i> Resolutions of the All-Ukrainian Scientific Conference "Geological Science in Independent Ukraine"	98
До 70-річчя Ігоря Михайловича НАУМКА	100	On the 70 th Birthday of Ihor Mykhailovych NAUMKO	100
Втрати науки		Losses for Science	
Пам'яті Євгена Михайловича ШЕРЕМЕТА	103	In Memory of Yevhen Mykhailovych SHEREMET	103

Друкується за постановою Редакційної колегії "Мінералогічного журналу". Протокол № 4/21 від 21 жовтня 2021 р.

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

"Мінералогічний журнал. *Mineralogical Journal (Ukraine)*" входить до таких наукометричних, реферативних та пошукових систем: ESCI Web of Science (Clarivate Analytics); Citefactor (Academic Scientific Journals); CrossRef; Google Scholar; Scientific Indexing Services (SIS); Scientific Periodicals of Ukraine the Vernadsky National Library of Ukraine; Ulrichs Web (Ulrich's Periodicals Directory); World Cat, EBSCO Publishing, Inc. Open Academic Journals Index (OAJI), The European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences (ERIH PLUS), EuroPub Database.

Технічний редактор *Т.М. Шендерович*
Комп'ютерна верстка *В.Г. Веденської*

Здано до набору 01.11.2021. Підп. до друку 13.12.2021. Формат 60 × 84/8.
Гарн. Ньютон. Ум. друк. арк. 12,56. Обл.-вид. арк. 12,77. Тираж 103 прим. Зам. 6505

Оригінал-макет виготовлено та тираж віддруковано ВД "Академперіодика" НАН України,
вул. Терещенківська, 4, м. Київ, 01024, Україна

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

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.003>
UDK 549.08

M.N. Taran, DrSc (Geology, Mineralogy), Senior Research Fellow, Head of Department
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: m_taran@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7757-8829>

SYNTHETIC CO-EXISTING WADSLEYITE β -(Mg, Fe)₂SiO₄ AND RINGWOODITE γ -(Mg, Fe)₂SiO₄: AN OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY

The synthetic high-pressure α - and β -modification of (Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄, wadsleyite and ringwoodite, respectively, were studied by optical absorption spectroscopy at ambient and hydrostatic high-pressure conditions. In addition, the effects of thermal annealing on the crystals were investigated. Under hydrostatic compression up to ~13 GPa and then consequent released to atmospheric pressure there were changes in the spectra and related changes in the crystal color. This is a clear indication that some Fe²⁺ was oxidized to Fe³⁺. The spectra of both ringwoodite and wadsleyite change after annealing in air at temperatures up to 300 °C. The intensities of electronic spin-allowed bands of Fe²⁺ decrease and the intensity of the charge-transfer electronic transition O²⁻ → Fe³⁺, as given by the low-energy absorption edge in the UV region, increases. These crystal-chemical changes are shown by a weakening of the blue (ringwoodite) and green (wadsleyite) colors and a concomitant increase in yellowish tints. The effects of Fe²⁺ oxidation to Fe³⁺, upon decompression from high pressures as well as through annealing at relatively low temperatures, can cause the disintegration of both phases. Thus, both minerals have not yet been reliably identified at near surface Earth conditions after originating from deep-seated volcanism or deep subduction zone processes.

Keywords: ringwoodite, wadsleyite, optical absorption spectra, influence of temperature and pressure.

Introduction. Iron, mostly as Fe²⁺ and, at lesser extent, as Fe³⁺, is believed to be the most abundant transition metal component of all three (Mg, Fe)₂SiO₄ polymorphs, olivine (α), wadsleyite (β) and ringwoodite (γ), both substituting Mg in the octahedral sites of the structure. In nearly all mantle olivines found in deep-seated xenoliths [e.g., 3] or as micro-inclusions in diamonds [e.g., 18], the total Fe-content calculated to fayalite component is close to Fa10, while the contents of other transition metals are orders of magnitude lower. Wadsleyite and ringwoodite, abundant, as believed, in the transition zone of the Earth, are also assumed to have a bulk chemical composition similar to the upper mantle olivine, i.e. (Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄ with $x \approx 0.1$ [12]. Note that iron admixture may appreciably influence the sound velocities, single-crystal elastic properties of wadsleyite and ringwoodite

[13], as well as their radioactive thermal conductivity [8, 25].

Up to now, ringwoodite of terrestrial origin was found as remnants of extremely small dimension in lithospheric mantle materials that, as assumed, was initially subducted into the transition zone and later re-exhumed to the seafloor [7]. As microscopic inclusion, it was found in a diamond from Juína, Brazil [13]. Ringwoodite of impact genesis was identified as microscopic particles of a few micrometers long in pumice of the El Gasco Area, Western Spain [6].

By now only synthetic ringwoodite and wadsleyite and, in lesser extent, those of meteoritic origin are applicable for spectroscopic studies. Optical absorption spectroscopy is an important part of such investigations [8, 21, 20, 25, 11]. Still, very little is known about pressure (P) and temperature

Cite: Taran, M.N. (2021), Synthetic Co-Existing Wadsleyite β -(Mg, Fe)₂SiO₄ and Ringwoodite γ -(Mg, Fe)₂SiO₄: an Optical Absorption Spectroscopy Study, *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 4, pp. 03–10. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.003>

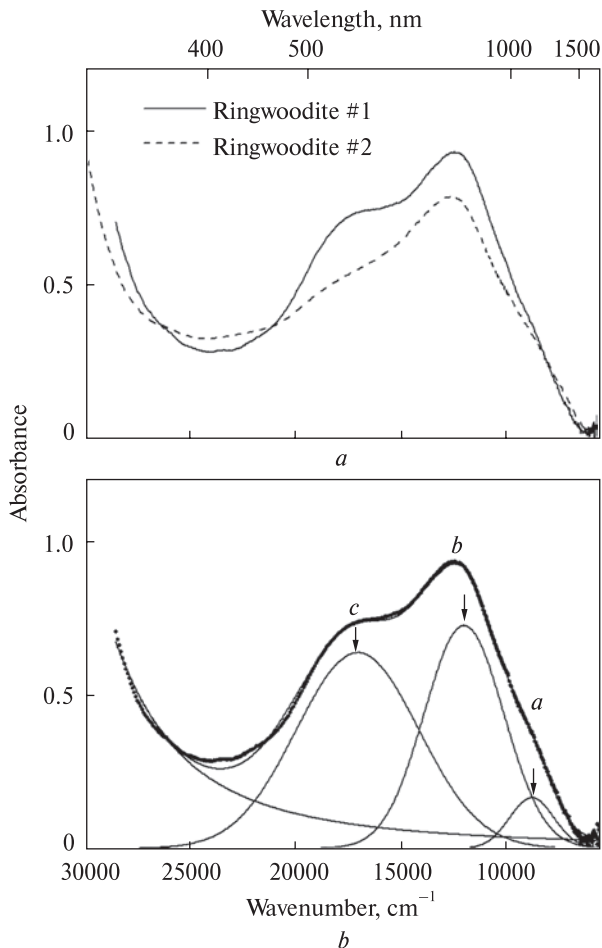


Fig. 1. Optical absorption spectra of two ringwoodite grains studied, #1 and #2, measured at ambient conditions (a); result of the curve fitting analysis of the sample #1 (b). The high-energy absorption edge, approximated by a sum of the Gauss and Lorentz functions, and three broad absorption bands *a*, *b* and *c*, approximated by the Gauss functions, are main spectroscopic features of the spectrum

(*T*) effects on optical absorption spectra of these phases. In this work the co-existing synthetic Fe-bearing wadsleyite and ringwoodite are investigated by optical absorption spectroscopy at different pressures. The effects of compression-decompression and thermal annealing on the spectra were studied as well.

Results of curve fitting in the energy range 30,000–5,555 cm⁻¹ of the spectrum of synthetic ringwoodite MA-305 at ambient conditions (cf. Fig. 1, b). FWHM (or half-width) is full band width at half maximum height

Band	Energy, cm ⁻¹	Linear intensity, log(I ₀ /I)	Linear absorption coefficient 1/d · log(I ₀ /I), cm ⁻¹	FWHM, cm ⁻¹
<i>a</i>	8,900	0.16	32	2,483
<i>b</i>	12,110	0.72	144	4,433
<i>c</i>	17,140	0.63	126	6,833

Experimental section. Co-existing wadsleyite and ringwoodite (run MA-305) were synthesized at 16.7 GPa and 1200 °C in a multi-anvil apparatus for 24 h. A stoichiometric mixture of FeO, MgO and SiO₂ oxides were used as starting material [20]. Microprobe analysis gave averaged composition (Mg_{0.92}Fe_{0.08})₂SiO₄ for wadsleyite and (Mg_{0.85}Fe_{0.15})₂SiO₄ for ringwoodite thus showing an appreciable preference of iron for ringwoodite.

By very distinct difference in colors, green of wadsleyite and blue of ringwoodite, as well as by contrast behavior between crossed polarizers, several transparent grains of each phase around 100 μm in diameter were picked up from the grained run product at visual observation in scattered transmittance illumination in a binocular microscope. From two grains of differently saturated blue color, a darker ringwoodite #1 and a lighter ringwoodite #2, two polished on both sides platelets around 50 μm thick were prepared for optical absorption spectroscopy study. As the ringwoodite structure is of cubic symmetry, the orientation of the platelets was of no importance. In case of wadsleyite, which structure belongs to the orthorhombic system, two oriented sections of thickness ~50 μm, allowing measuring spectra in E||X-, E||Y- and E||Z-polarization, were prepared from two similarly colored dark-green grains. The orientation of the platelets was controlled by conoscopic observation in polarizing microscope.

Optical absorption spectra in the range 330–1800 nm (ca. 30303–5560 cm⁻¹) at ambient and high-pressure conditions were measured on a homemade single-beam microspectrophotometer described elsewhere [24]. Optical absorption spectra were fitted by Gaussian components using Peakfit 4.11 software. The high-energy absorption edge was taken as a sum of Gaussian and Lorentzian curves.

Results and discussion. Ringwoodite. Optical absorption spectra of two ringwoodite samples, #1 and #2, measured at ambient condition, together with the result of the curve-fitting analysis of the former, are shown in Fig. 1, *a* and *b*, respectively.

As seen, the main components, visually discernable and derived by the curve fitting procedure, are a high-energy absorption edge and three broad bands, *a*, *b* and *c*. Spectroscopic parameters of *a*-, *b*- and *c*-band are compiled in Table.

The spectra closely remind those of the blue synthetic ringwoodite of similar iron contents, studied in [8, 11]. The parameter of *a*-, *b*- and *c*-band at ambient *P* and *T*, i.e. energies of the peaks, intensity ratio and half-widths (Table 1), are fairly consistent with the same name bands in Table 3 of [8], where bands *a* and *b* are assigned to the split spin-allowed electronic ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ transition of ${}^VI\text{Fe}^{2+}$ and band *c* to $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ IVCT transition between the ions in neighboring edge-sharing octahedral sites of the ringwoodite structure. On the other hand, as seen from Tab. 1, by energy these bands appreciably differ from the *a*-, *b*- and *c*-bands in spectra of high-iron ($X_{\text{Fe}} = 0.50$) bluish-green ringwoodite MA-68 (Table 3 in [21]), also assigned as the spin-allowed *dd*-bands of ${}^VI\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ IVCT band, respectively. These differences are most probably caused by different iron content. At least the difference in energies of the spin-allowed *dd*-bands of ${}^VI\text{Fe}^{2+}$, *a* and *b*, may be caused by the concentration shift, typical for many Mg-Fe-bearing silicates [1].

The distinct difference in the intensity ratio of bands *a*- and *b*- vs. *c*-band in ringwoodites #1 and #2 (Fig. 1, *a*), undoubtedly evidences that band *c* belongs to an absorption center different from that of *a* and *b*: the deduction, which is consistent with the above-cited attributions. As the absorption edge is most likely the tail of extremely intense UV band(s), caused by electronic oxygen-metal charge transfer transitions mainly of $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ type [21, 11], this implies that iron in ringwoodites #1, 2, studied here, is less oxidized than in MA-68, studied in [21]. Then, the series of relatively weak and narrow bands *d*, *e* and *f* at ~ 19140 , ~ 19850 and $\sim 21740 \text{ cm}^{-1}$, observed in the latter work, should also be caused by Fe^{3+} . As to the most prominent band at 21740 cm^{-1} this assumption is in a good consistency with the results of thermally induced oxidation of synthetic low-iron ($X_{\text{Fe}} \cong 0.10$) ringwoodite MA313 [11], where its appearance and intensification together with enhancement of the absorption edge and color change from blue to orange at annealing in air up to $600 \text{ }^\circ\text{C}$ is very prominent. Note that a weak band at $\sim 21740 \text{ cm}^{-1}$ appeared also in spectrum of ringwoodite #1, undergone to annealing in air in processes of consequent measuring of spectra at temperatures 100, 200 and $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (see below).

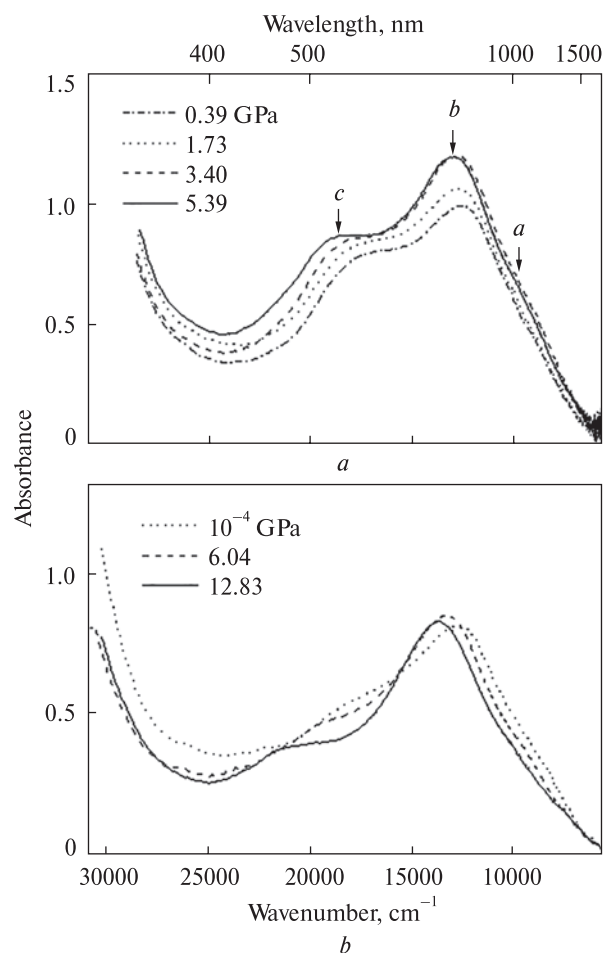


Fig. 2. High-pressure absorption spectra of two ringwoodites: *a* – ringwoodite #1; *b* – ringwoodite #2

High-pressure spectra of ringwoodite #1 in the range $10^{-4} - 5.39 \text{ GPa}$ are shown in Fig. 2, *a* and three representative spectra of the ringwoodite #2, measured at ambient pressure (10^{-4} GPa), 6.04 GPa and 12.83 GPa , are shown in Figure 2, *b*.

Energies of *b*- and *c*-bands, derived by the curve-fitting procedure, vs. pressure are shown in Fig. 3. As seen, at increasing pressure both bands, *b* and *c*, linearly shift to higher energies, but with nearly two times different rates: $\Delta\nu/\Delta P \approx \sim 123 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ and $\sim 217 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, respectively. Besides, in the pressure range from atmospheric (10^{-4} GPa) to ca. 3.5 GPa the band *b* somewhat increases in intensity (Fig. 2, *a*), while that of the *c*-band remains practically unchanged up to the highest pressure achieved. The position of *a*-band is not so certain because of its strong overlapping with much more intense and broader band *b* (cf. Fig. 1, *b*). Nevertheless, it looks like as under the pressure *a*-band shifts to higher energies either.

Therefore, one may reasonably conclude that the pressure-induced behaviours of bands *a* and *b*

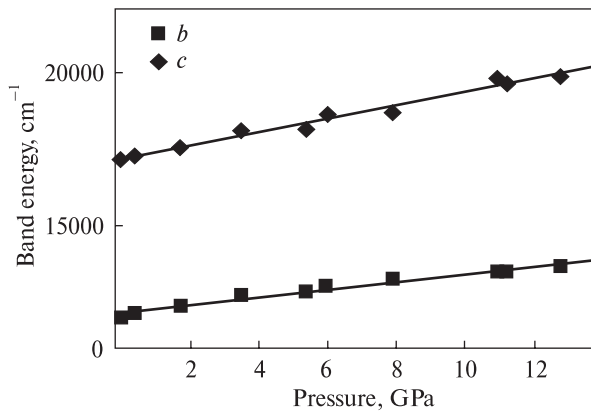


Fig. 3. Energy of the absorption bands *b* and *c* vs. pressure in ringwoodite evaluated by the curve fitting procedure. The solid lines are linear approximation of the experimental data described by equations $\nu = 12220 + 123 \cdot P$ (band *b*) and $\nu = 17176 + 217 \cdot P$ (band *c*). The correlation coefficient *R* equals 0.98164 and 0.98610, respectively. It should be noted that a polynomial fit of $\nu = A + B_1 \cdot P + B_2 \cdot P^2$ type gives better values of *R* for band *b*, 0.99519, but worse for band *c*, 0.97283

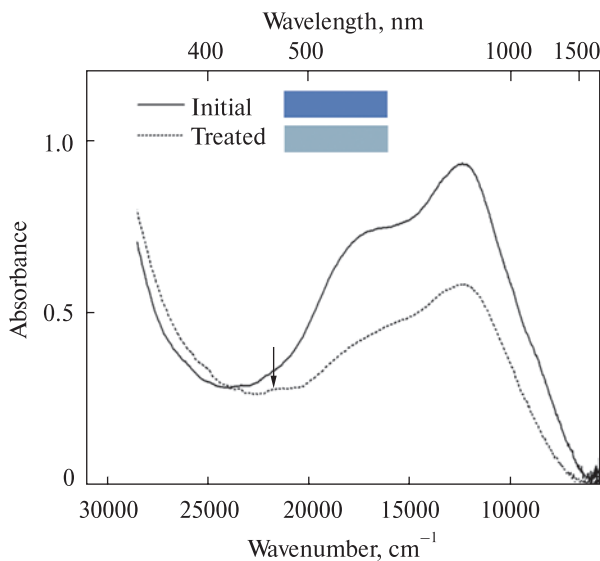


Fig. 4. Optical absorption spectra of ringwoodite #1 before and after stepwise measuring of high-temperature spectra at 100, 200 and 300 °C (see text). The weak band at $\sim 21740 \text{ cm}^{-1}$ indicates increased amount of Fe^{3+} in the annealed sample comparing with the initial one. The colored labels display the HTML colors (HTML colors are colors which can be reproduced by modern computer monitors. They are commonly used in websites and other software applications. There are a variety of formats, including Hex color codes and HTML color names. Particularly, the Hex colors codes can be calculated from color coordinates of the CIE colorimetric system XYZ, which, in turn, are calculated from optical spectra of materials), calculated from the spectra measured at the actual thickness of the sample for illumination by transmitting polarized light of the standard CIE illuminant C

are rather typical for the spin-allowed *dd*-bands of Fe^{2+} partly undergone by an exchange-coupled interaction with neighboring Fe^{3+} [cf. 23].

The band *c*, which energy and half-width at ambient pressure (Table 1) are consistent with its assignment to $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ IVCT band [e.g. 10, 1, 19], shows much stronger *P*-induced shift to higher energy than in spectra of other Fe^{2+} , Fe^{3+} -bearing minerals studied so far. Evidently, the main effect of hydrostatic compression is shortening of interatomic distances of structure, including the distance between neighboring Fe^{2+} and Fe^{3+} involved into the IVCT process. At first sight this should lead rather to decrease of energy of IVCT transition, than to increase of it. This circumstance was duly remarked by Keppler and Smyth [8], who also detected an unusually strong pressure-induced blue-shift of the band ($\Delta\nu/\Delta P \approx 126 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, as could be calculated from Tab. 2 of the referred paper). They assumed that an important circumstance may be the fact that O-O distances in shared and unshared edges of the adjacent octahedral sites of the ringwoodite structure are somewhat different. This difference may increase with pressure, increasing the energy barrier for electronic charge-transfer transition between Fe^{2+} and Fe^{3+} ions and, thus, the energy of it. Such explanation reminds the deduction of Khomenko and Platonov [9], who on a set of natural amphiboles showed that common O-O distance in octahedral Fe^{2+} - and Fe^{3+} -centered edge-sharing sites significantly contributes to strength of charge-transfer potential barrier and, thus, to energy of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT band. It can hardly be added anything more to such argumentations. Note, however, that none of the theoretical considerations [26, 2, 5, 14] derived any dependence of energy of IVCT transition on donor-acceptor distance or any other dimensional factor.

Also, I cannot find any plausible explanation of the fact that in the high-iron ringwoodite MA-62 of $(\text{Mg}_{0.39}\text{Fe}_{0.61})_2\text{SiO}_4$ composition, studied in [21], the rate of pressure-induced shift of *c*-band is significantly lower, almost none, compared with that in ringwoodite of $(\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_2\text{SiO}_4$ composition, studied here, $\sim 217 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$. Still, in ringwoodite of appreciably lower iron content, $(\text{Mg}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_2\text{SiO}_4$, studied in work [8], the rate is much weaker, $\sim 126 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, than that found in the present work.

Having in mind that from the transition metals only iron is present in appreciable amount in ringwoodites studied here, one has to admit the

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT nature of the *c*-band despite the strong dependence of its energy on pressure, strongly differing from other Fe^{2+} , Fe^{3+} -bearing minerals, studied so far [e.g. 19]. By this characteristic, it profoundly differs from the *c*-band in MA-62 ringwoodite of $(\text{Mg}_{0.39}\text{Fe}_{0.61})_2\text{SiO}_4$ composition, also assigned to electronic $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT transition [21].

To clarify the nature of the *c*-band we tried to measure optical absorption spectra of the sample #1 at elevated temperatures to reveal a response of band's intensity to temperature, which in spectra of other Fe^{2+} , Fe^{3+} -bearing minerals is very strong and characteristic [e.g. 16, 15, 22, 19]. However, all attempts gave an uncertain result that very likely is due to a continual concurrent change of spectroscopic characteristics of the sample during the measurements at elevated temperatures applied, 100, 200 and 300 °C. Indeed, the visual effect after the stepwise heating at the high-temperature spectroscopic measurements was a clearly perceivable fading of the blue color of the sample and appearance of greenish component in it. We compared the spectra of the sample before and after the consequent heating at 100, 200 and 300 °C in the high-temperature spectroscopy experiments (Fig. 4). Following the results [11] on synthetic ringwoodite MA313, $[\text{Mg}_{0.86(1)}\text{Fe}^{2+}_{0.10(1)}\text{Fe}^{3+}_{0.01(1)}]_2\text{Si}_{0.95(1)}\text{H}_{0.31(4)}\text{O}_4$, such thermal treatment caused a distinct decrease of intensity of all three *a*-, *b*- and *c*-absorption bands and the increase (shift) of the absorption edge. The *c*-band decreased stronger than the bands *a* and *b*, again indicating the different nature of the former vs. the latter.

The decrease of *a*- and *b*-bands, attributed to spin-allowed dd-transition of $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$, evidences of a considerable oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} . A weak band at $\sim 21740\text{ cm}^{-1}$, marked in the Fig. 4 by arrow, which appeared in spectrum at annealing in air in processes of consequent measuring of spectra at temperatures 100, 200 and 300 °C, also evidences of Fe^{2+} to Fe^{3+} oxidation. The concomitant increase (shift) of the absorption edge to lower energy and appearance of band at $\sim 21740\text{ cm}^{-1}$, is consistent with such interpretation and is in a good agreement with the results by Mrosko et al. [11].

Another observation, which looks very strange and unexpected, is that the influence of pressure on spectrum of both ringwoodite samples, #1 and #2, is not entirely reversible, since the intensities of *a*-, *b*- and *c*-bands in spectra of both samples, #1 and #2, released from hydrostatic compression, are appreciably weaker than in the initial ones. On the

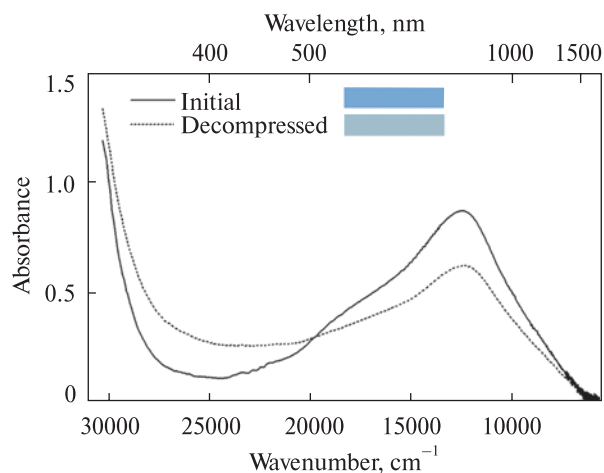


Fig. 5. Optical absorption spectra of ringwoodite #2, the initial and after step by step compressing to 12.83 GPa and decompressed to ambient pressure. The colored labels are the same as in Fig. 4

contrary, the high-energy edge evidently increases (shifts to lower energies). These are well seen in Fig. 5, where the spectra of ringwoodite #2, initial and released after stepwise compressing to 12.83 GPa (cf. Fig. 2, *b*) to atmospheric pressure, are shown.

Note that the strength of such effect depends on the highest pressure achieved at compression: in ringwoodite #1, compressed to only 5.39 GPa, it is much weaker, than in #2, compressed to 12.83 GPa. In fact, the influence of pressure (or pressure release, or both compression and pressure release) on optical absorption spectrum reminds the effect of thermal annealing (cf. Figs. 4 and 5) and evidences that both actions cause significant iron oxidation in ringwoodite. To the best of our knowledge, such compression-decompression effect was never described before (at least in minerals). On the contrary, Frank and Drickamer [4], for instance, described the effect of pressure-induced reduction of iron in some chemical compounds. On this account they assumed that in Earth depths iron in minerals exists predominantly in form of Fe^{2+} .

It is also worth mentioning that under release of pressure microscopic cracks appeared in the samples, their amount and intensity definitely depending on maximal pressure applied: in ringwoodite #1, compressed to only 5.39 GPa, there were much less amount of them and they were weaker and less discernible than in #2, compressed to 12.8 GPa). It is not yet clear whether these two effects caused by hydrostatic pressure, oxidation of Fe^{2+} and fracture damage to specimens by cracks, are related to each other. However, why we cannot surmise that very

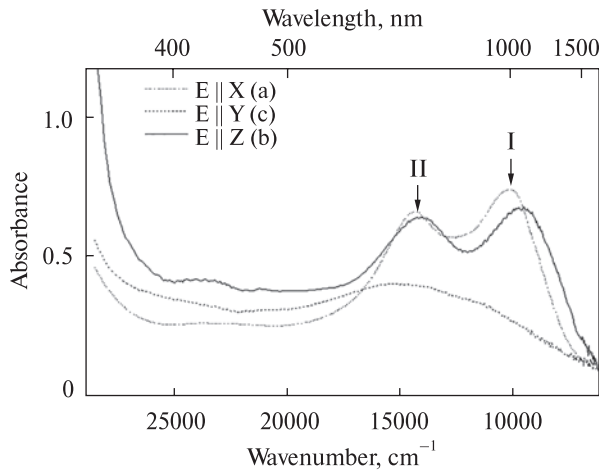


Fig. 6. Polarized optical absorption spectra of synthetic $(\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_2\text{SiO}_4$ wadsleyite

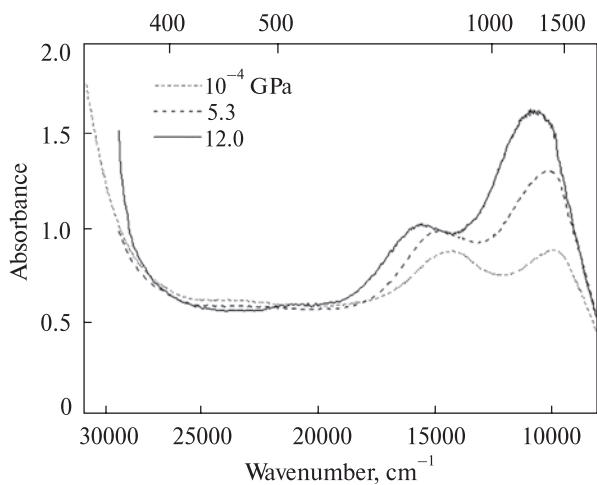


Fig. 7. High-pressure spectra of wadsleyite

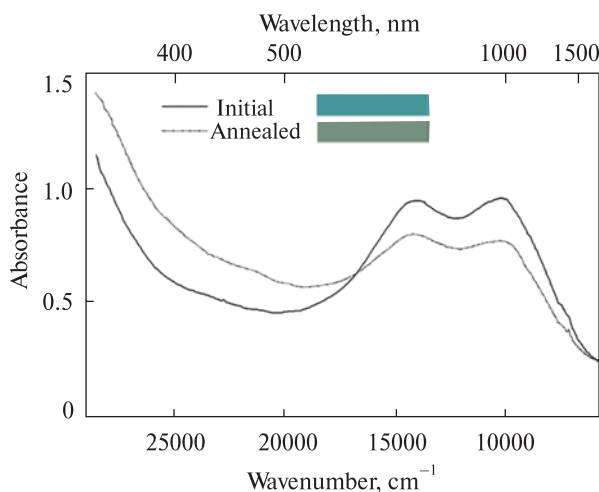


Fig. 8. Unpolarized spectra of wadsleyite before and after annealing in air at 300 °C during 1 hour. The colored labels as in Fig. 4

poor, almost none, representation of ringwoodites of terrestrial origin, is related to such extraordinary behavior of ringwoodite at pressure release? Indeed, if oxidized Fe^{3+} -rich ringwoodite is less stable than Fe^{2+} -rich one, the easy oxidation Fe^{2+} to Fe^{3+} at annealing and, especially, at decompression, which, in addition, is accompanied by cracking of ringwoodite grains, may be the cause of disintegration of this phase at elevating from the depth by mechanisms of kimberlitic volcanism [13] or plate tectonics [7]. Obviously, temperature- and pressure-induced oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} in the ringwoodite structure needs some charge compensating mechanism. Taking into consideration that in synthetic samples there is always some amount of hydroxyl groups, the charge compensation is most probably provided over lost of protons by the scheme $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ [11, 12].

Wadsleyite. The polarized spectrum of wadsleyite is shown in Fig. 6. In near infrared range it is rather similar to that of synthetic hydrous wadsleyite II with 0.18 apfu Fe, studied by [17]. The spectrum consists of a high-energy absorption edge and two broad intense bands at $\sim 9700 \text{ cm}^{-1}$ (band I) and $\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ (band II), both strong in E||X- and E||Z-polarizations.

From comparison with the results of [17] one may conclude that in wadsleyite, which in difference to cubic ringwoodite belongs to orthorhombic system, the orientation is X||a, Y||c and Z||b. By energy, $\sim 9700 \text{ cm}^{-1}$, and half-width, $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, the band I is typical spin-allowed *dd* transition of octahedrally coordinated Fe^{2+} . In this respect the band II is similar to electronic $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT transition between iron ions in the adjacent octahedral sites. On the other hand, its half-width, $\sim 4200 \text{ cm}^{-1}$, is too low comparing with other minerals showing electronic $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT transitions, e.g. [1]. That can evidence in favor of its electronic spin-allowed *dd*-transition nature. As there is no indication of narrow band at 470 nm (21280 cm^{-1}) which appears in all three polarization of the spectrum reported by [17] and which is, very probably, caused by Fe^{3+} (spin-forbidden transition ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g$), one may conclude that our sample is comparatively weakly oxidized.

As seen from unpolarized spectra measured at different pressures (Fig. 7), hydrostatic compression causes shifts of the both bands, I and II, to higher energies ($\Delta\nu/\Delta P \approx 70 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ and $110 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectively) that again indicates, as stated above, that both are most likely caused by

electronic spin-allowed *dd*-transitions in octahedral Fe^{2+} . Similar to a- and b-bands in ringwoodite (see above), the lower energy band I strongly increases in intensity that evidence of its intensification over exchange interaction with neighboring Fe^{3+} [23]. Contrary to ringwoodite no indication of cracking at decompression was observed in case of wadsleyite.

As can be seen from the comparison of unpolarized spectra measured before and after annealing in air at 300 °C during ca. one hour (Fig. 8), the absorption bands I and II are thermally unstable, both showing a noticeable decrease in intensity.

That is accompanied by intensification or a "red-shift" of the high-energy absorption edge. Visually the sample changes its color from bluish-green to green, as it is displayed in the Figure 8 by the HTML colors, calculated from the spectra measured before and after the treatment. In this respect the thermal behaviour of wadsleyite closely resembles that of ringwoodite. That is caused by a significant oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} in the octahedral positions of the structure.

Conclusions. Optical absorption spectroscopy evidences that in synthetic ringwoodite and wadsleyite Fe^{2+} partly oxidizes to Fe^{3+} at relatively low temperatures ~300 °C. In ringwoodite, Fe^{2+} -oxi-

dation is also generated by the processes of hydrostatic compression (to ~13 GPa) and subsequent decompression to ambient pressure. Besides, the process of decompression is accompanied by appearance of numerous microscopic cracks in the sample, which amount and size depend on value of maximal pressure, achieved at compression. It is assumed that the observed effects of Fe^{2+} to Fe^{3+} oxidation at annealing and compression-decompression and appearance of microscopic cracks in ringwoodite at decompression may promote a decay of ringwoodite and wadsleyite at their elevation in processes of plates tectonics or deep-seated kimberlitic volcanism and thus be the reason of an extreme scarcity of these minerals of terrestrial origin.

Acknowledgements. *I am deeply thankful to Monika Koch-Müller (Potsdam, Germany), who generously provided me with synthetic ringwoodite and wadsleyite samples for these investigations. Also I am grateful for three anonymous reviewers for their constructive critics and remarks, which helped to improve the paper. This research was carried out within the project "Optical spectroscopy of the upper-mantle high-pressure minerals and their synthetic analogous with using of the automatized single-beam microspectrometer" of Nat. Acad. Sci. of Ukraine.*

REFERENCES

1. Burns, R.G. (1993), *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 576 p.
2. Cox, P.A. (1980), *Chem. Phys. Letters*, Vol. 69, No. 2, pp. 340-343. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)85076-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)85076-7)
3. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1997), *Rock forming minerals: orthosilicates*, 2nd ed., Geological Society of London, London.
4. Frank, C.W. and Drickamer, H.G. (1976), *The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks*, in Strens, R.G.J. (ed.), Wiley, New York, pp. 509-544.
5. Girerd, J.J. (1983), *J. Chem. Phys.*, Vol. 79, No. 4, pp. 1766-1775. <https://doi.org/10.1063/1.446021>
6. Glazovskaya, L.I. and Feldman, V.I. (2012), *Petrology*, Vol. 20, No. 5, pp. 415-426. <https://doi.org/10.1134/S0869591112050049>
7. Griffin, W.L., Afonso, J.C., Belousova, E.A., Gain, S.E., Gong, X.-H., González-Jiménez, J.M., Howell, D., Huang, J.-X., McGowan, N., Pearson, N.J., Satsukawa, T., Shi, R., Williams, P., Xiong, Q., Yang, J.-S., Zhang, M. and O'Reilly, S. (2016), *J. Petrol.*, Vol. 57, No. 4, pp. 655-684. <https://doi.org/10.1093/petrology/egw011>
8. Keppler, H. and Smyth, R.J. (2005), *Amer. Mineral.*, Vol. 90, No. 7, pp. 1209-1212. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1908>
9. Khomenko, V.M. and Platonov, A.N. (1996), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 23, No. 4, pp. 243. <https://doi.org/10.1007/BF00207761>
10. Mattson, S.M. and Rossman, G.R. (1987), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 14, No. 1, pp. 94-99. <https://doi.org/10.1007/BF00311152>
11. Mrosko, M., Lenz, S., McCammon, C.A., Taran, M., Wirth, R. and Koch-Müller, M. (2013), *Amer. Mineral.*, Vol. 98, No. 4, pp. 629-636. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4245>
12. Núñez-Valdez, M., da Silveira, P. and Wentzcovitch, R.M. (2011), *J. Geophys. Res.*, Vol. 116, No. B12, p. B12207. <https://doi.org/10.1029/2011JB008378>
13. Pearson, D.G., Brenker, F.E., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M.T., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., Schmitz, S., Vekemans, B. and Vincze, L. (2014), *Nature*, Vol. 507, pp. 221-224. <https://doi.org/10.1038/nature13080>
14. Sherman, D.M. (1987), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 14, No. 4, pp. 355-363. <https://doi.org/10.1007/BF00309810>

15. Smith, G. (1977), *Canad. Mineral.*, Vol. 15, No. 4, pp. 500-507.
16. Smith, G. and Strens, R.G.J. (1976), *The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks*, in Strens, R.G.J. (ed.), Wiley, New York, pp. 583-612.
17. Smyth, J.R., Holl, C.M., Langenhorst, F., Laustsen, H.M.S., Rossman, G.R., Kleppe, A., McCammon, C.A., Kawamoto, T. and van Aken, P.A. (2005), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 31, No. 10, pp. 691-705. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0431-x>
18. Sobolev, N.V., Logvinova, A.M., Zedgenizov, D.A., Pokhilenko, N.P., Kuzmin, D.V. and Sobolev, A. (2008), *Eur. J. Miner.*, Vol. 20, No. 3, pp. 305-315. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1829>
19. Taran, M.M. (2020), *Optical spectroscopy of ions of transition metals of minerals at different temperatures and pressures: spectroscopic, crystal chemical and thermodynamic aspects*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 400 p. (in Ukrainian).
20. Taran, M.N. and Koch-Müller, M. (2012), *14th Int. Conf. Experimental Mineralogy, Petrology, Geochemistry EMPG, 03-06.03.2012*, Kiel, Germany, Abstracts, p. 136.
21. Taran, M.N., Koch-Müller, M., Wirth, R., Abs-Wurmbach, I., Rhede, D. and Greshake, A. (2009), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 36, No. 4, pp. 217-232. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0271-1>
22. Taran, M.N. and Langer, K. (1998), *Neues Jb. Miner. Abh.*, Band 172, Heft 2-3, pp. 325-346. <https://doi.org/10.1127/njma/172/1998/325>
23. Taran, M.N., Langer, K. and Platonov, A.N. (1996), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 23, No. 4-5, pp. 230-236. <https://doi.org/10.1007/BF00207754>
24. Taran, M.N., Ohashi, H. and Koch-Müller, M. (2008), *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 35, No. 3, pp. 117-127. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0202-6>
25. Thomas, S.-M., Bina, C.R., Jacobsen, S.D. and Goncharov, A.F. (2012), *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol. 357-358, No. 1, pp. 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.035>
26. Wong, K.Y., Schatz, P.N. and Piepo, S.B. (1979), *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 101, No. 11, pp. 2793-2803. <https://doi.org/10.1021/ja00505a001>

Received 27.05.2021

M.M. Taran, д-р геол.-мін. наук, старш. наук. співроб., зав. від.
 Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
 03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
 E-mail: m_taran@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7757-8829>

ШТУЧНІ СПІВІСНУЮЧІ ВАДСЛЕІТ β -(Mg, Fe)₂SiO₄ І РИНГВУДИТ γ -(Mg, Fe)₂SiO₄: ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вивчено штучно вирощені високобаричні α - і β -модифікації олівіну складу (Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄, вадслеїт і рингвудит, відповідно, за допомогою методу оптичної спектроскопії за звичайних умов і за високих гідростатичних тисків. Також вивчено вплив на кристали термічного прожарювання. У разі рингвудиту встановлено, що гідростатичне стиснення до ~13 ГПа і наступна декомпресія спричинюють зміни в оптичних спектрах і, внаслідок, у характері забарвлення, що є явною ознакою того, що частина іонів Fe²⁺ окиснюється до Fe³⁺. Спектри як рингвудиту, так і вадслеїту змінюються і внаслідок прожарювання обох мінералів на повітрі за температури до 300 °С. Інтенсивність дозволених за спіном смуг Fe²⁺ зменшується, а інтенсивність смуг переносу заряду O²⁻ → Fe³⁺, представлена в спектрах у вигляді краю УФ-поглинання, зростає. Ці кристалохімічні зміни видно як ослаблення синього (рингвудит) і зеленого (вадслеїт) забарвлення і супутнього підсилення водночас жовтуватих відтінків. Ефекти окиснення Fe²⁺ до Fe³⁺ у ході декомпресії, а також під час прожарювання за відносно низьких температур можуть бути причиною руйнування указаних фаз в процесах їхнього виносу із перехідної зони в процесах глибинного кімберлітового вулканізму або внаслідок підйому (ексгумації) рингвудит- і вадслеїтвмісних порід із зон субдукції. Унаслідок ці мінерали земного генезису надійно ще не встановлено.

Ключові слова: рингвудит, вадслеїт, оптичні спектри, вплив температури і тиску.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.011>
UDC (549.5.517.2+549.731.13) : 539.26

T.S. Antonenko, PhD (Geology), Research Fellow
E-mail: tetyana9188@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-0583-3541>

A.B. Brik, DrSc (Mathematics-Physics), Prof.,
Corresp. Member of NAS of Ukraine, Head of Department
ResearcherID: AAP-4559-2020

O.Yu. Tsymbal, PhD student
E-mail: tilbamsasha@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-8800-9899>

N.O. Dudchenko, DrSc (Geology), Leading Researcher
E-mail: nataliadudchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4850-9557>

V.V. Ovsienko, Junior Researcher
E-mail: v.ovsienko@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0002-4645-2948>

Yu.I. Cherevko, Leading Engineer
E-mail: yurakiev1943@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-2319-6766>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

PHASE TRANSFORMATION OF HEMATITE TO MAGNETITE UNDER MICROWAVE TREATMENT

Phase transformations of natural and synthetic hematite in aqueous Fe (II)-containing medium under the influence of microwave radiation at a temperature range from room temperature to 260 °C and pressure of 6 MPa were investigated. The saturation magnetization of all initial samples was less than 1 A · m²/kg, while the saturation magnetization of the samples after phase transformations increases significantly (i.e., up to 27 A · m²/kg). It was shown by X-ray diffraction that all samples were transformed into magnetite. Thermomagnetic curves were measured for the treated samples and Curie temperatures were determined. Curie temperatures of the samples of natural hematite were determined as 560 °C and for synthetic hematite as 559 °C that are close to the Curie temperature of pure magnetite (580 °C). The relatively high saturation magnetization of obtained magnetic particles makes them promising for different applications (adsorbents of radioactive waste, carriers for magnetic drug targeting, etc.). The results of this investigation could also be useful for developing new technologies for production of iron ore concentrates from the hematite-containing waste of mining and processing plants.

Keywords: hematite, magnetite, phase transformation, Fe (II)-containing solution, X-ray diffraction, magnetometry, thermomagnetic analysis.

Introduction. Nowadays, deposits of high-grade iron ores and iron ores, which can be easily enriched (e.g. magnetite quartzite), are almost exhausted. That is why there is an increasing necessity of the creation of new technologies for iron ore concentrates production from low-grade oxidized iron ores (e.g. hematite quartzite) and iron-containing tailings.

Hematite (α -Fe₂O₃) is one of the oldest known iron minerals. It is widespread in soils and rocks. The mineral is thermodynamically extremely stable at ambient temperature and usually is the final product of other iron oxides and hydroxides transformation. Hematite is antiferromagnetic, the Curie temperature of the mineral is 675 °C [1]. It is an important pigment, the main mineral of low-grade

C i t e: Antonenko, T.S., Brik, A.B., Tsymbal, O.Yu., Dudchenko, N.O., Ovsienko, V.V. and Cherevko, Yu.I. (2021), Phase Transformation of Hematite to Magnetite Under Microwave Treatment, *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 4, pp. 11–17. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.011>

oxidized iron ores and waste of mining and processing plants.

Mainly, all methods of hematite transformation to magnetite in aqueous medium are based on the chemical method of magnetite synthesis. The main method of magnetite obtaining is a precipitation of mixed Fe(II)/Fe(III) solution in alkaline medium [2, 6, 8, 9]. The authors [3, 5, 7, 10, 11] investigated the influence of pressure, temperature and microwave radiation on the processes of magnetite production. For example, in the work [3], magnetite nanoparticles were obtained by precipitation of iron (II) sulfate in water medium by sodium hydroxide at pH ~11. After that, the precipitate was heated under the influence of microwave radiation for 10 min. As a result of the reaction, nanoparticles with the crystal size of 17 nm were obtained and their crystal lattice contains various hydroxocomplexes. The effect of microwave treatment of hematite iron ore samples was investigated by the authors [11]. The transformation was performed using a microwave oven with a maximum power of 900 W. Samples of iron ore were processed in oven at different duration and power levels without any other reagents. As a result, the content of reduced iron in the samples increased from 39.5% to 97.9% after microwave irradiation. In the other work [12], fine-grained ore particles were used as the source of Fe (III). The iron ore particles were dissolved in hydrochloric acid, and then the alkali was added. The solution was heated for 3 h in temperature range 90–110 °C. As a result, magnetite nanoparticles with relatively high crystallinity were obtained.

Despite of the existence of many methods of transformation of the structure and magnetic properties of hematite into magnetite, the mechanisms of such transformations have not been studied enough, and the search of the most optimal methods of hematite to magnetite transformation continues. In our studies, we combine the method of synthesis of magnetic particles, methods of transformation of weakly magnetic minerals into strongly magnetic ones with minimization of the number of transformation stages. We believe that this will allow us to achieve the maximum conversion with minimal costs.

This work aimed to investigate phase transformations of synthetic hematite and natural hematite from oxidized iron ore from Kryvyi Rih basin, into magnetite in aqueous Fe (II)-containing medium under the influence of microwave radiation, increased pressure, and temperature.

Materials and methods. *Initial materials.* Samples of synthetic hematite were obtained after heating of synthetic lepidocrocite at 650 °C for 2 hours. As a result, synthetic hematite was formed. Hematite ore was mined in the northern part of the quarry of the Ingulets Mining and Processing Plant. Samples of natural hematite were obtained by grinding of hematite ore up to <70 μm.

Methods. Mineral composition of the initial and transformed samples was determined by the method of X-ray diffraction (XRD) using diffractometer DRON-3M, Co_{Kα} radiation ($\lambda = 0.178892$ nm). The scan range of the samples was from 0 to 70 2 θ , scan speed = 0.5 2 θ per min. Qualitative X-ray diffraction analysis was performed by most intensive reflexes for each phase. The XRD phase diagnostics was performed using [4] by detected d-spacing. Cards for quartz: 89-8934; cards for magnetite: 89-0951; cards for hematite: 89-8104.

Magnetic characteristics before and after transformations were determined using a magnetometer with an Hall sensor. An external magnetic field of magnetometer varied in the range of 0 to ± 0.45 T. Nickel carbonyl with saturation magnetization at room temperature of 54.4 A·m²/kg, was used as the reference sample.

Curie temperature of obtained samples was determined by thermomagnetic analysis using laboratory-built facility allowing automatic registration of sample magnetization as a function of temperature. The temperature range of sample heating was from room temperature to 650 °C. The rate of sample heating/cooling was 65°/minute.

The procedure of hematite transformation. Investigations of synthetic and natural hematite transformation were carried-out at five temperature points: 100 °C, 120 °C, 160 °C, 200 °C and 260 °C. Namely, 5 ml of 10% solution of ferrous sulfate was added to 1 g of initial hematite sample. After that, the reaction was started by adding 24 ml of 3M ammonia. The pH of solution was about 12. The solution was incubated at defined temperature and increased pressure (6 MPa) using Microwave Reaction System (Anton Paar Multiwave PRO) for 30 min. The obtained samples were washed three times with distilled water and dried in a thermostat at 90 °C for 1 h.

Results and discussion. *X-Ray Diffraction.*

The initial synthetic sample consists mainly of hematite: the characteristic peaks (d-spacing) of hematite in XRD pattern are (Å) (Fig. 1, a): 3.382, 2.704, 2.251, 2.211, 1.848, 1.700, 1.602, 1.488, 1.458. Transformed samples consist of both hema-

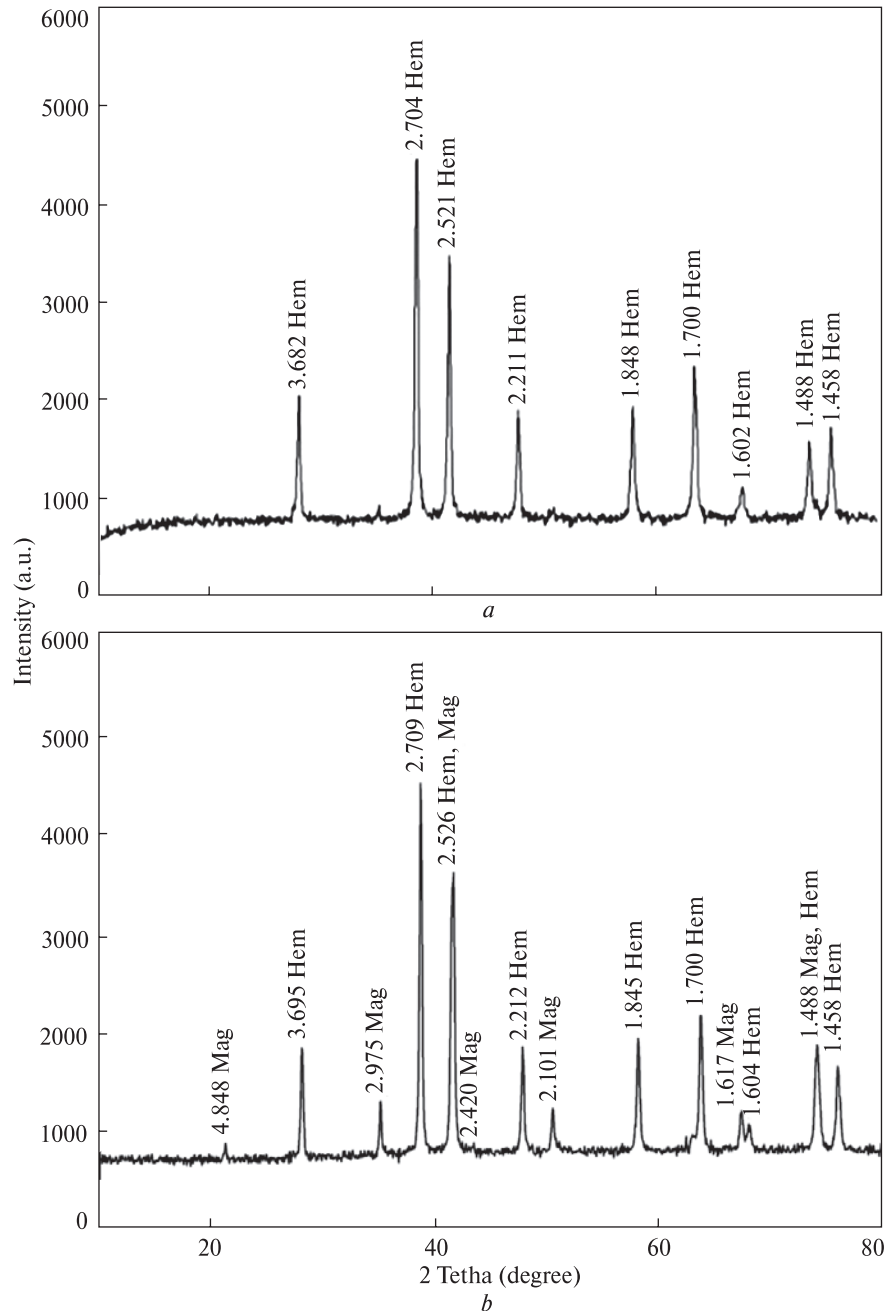


Fig. 1. XRD patterns of initial sample of synthetic hematite (a) and sample, obtained at $T = 260$ °C (b), (Hem — hematite, Mag — magnetite)

tite and magnetite phases (Fig. 1, b): the characteristic peaks (d-spacing) of magnetite occur at 4.848, 2.975, 2.526, 2.420, 2.101, 1.617, 1.488.

The phase composition of initial natural sample was mainly hematite with quartz traces (Fig. 2, a). Characteristic peaks of hematite in XRD pattern are (Å): 3.687; 2.701; 2.521; 2.296; 2.209; 1.843; 1.696; 1.601 and peaks of quartz in XRD pattern are (Å): 3.344. It was shown by XRD, that after phase transformation of natural hematite the new phase of magnetite appeared (Fig. 2, b).

The following characteristic peaks at XRD pattern of obtained samples (Å): (4.821, 2.963, 2.532,

2.097, 1.716, 1.617, 1.486) were attributed to magnetite. Weak peaks in the area less than 20 degree were referred to impurities, which content is less than 1%. Comparing figures 2, a, b one could conclude, that both natural and synthetic hematite are partly transformed into magnetite under above-mentioned thermal conditions.

Magnetization measurement. The saturation magnetization (M_s) of initial samples was less than $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. The saturation magnetization of all samples, obtained after transformation, increased up to $27 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Saturation magnetization, determined for magnetic samples, obtained from syn-

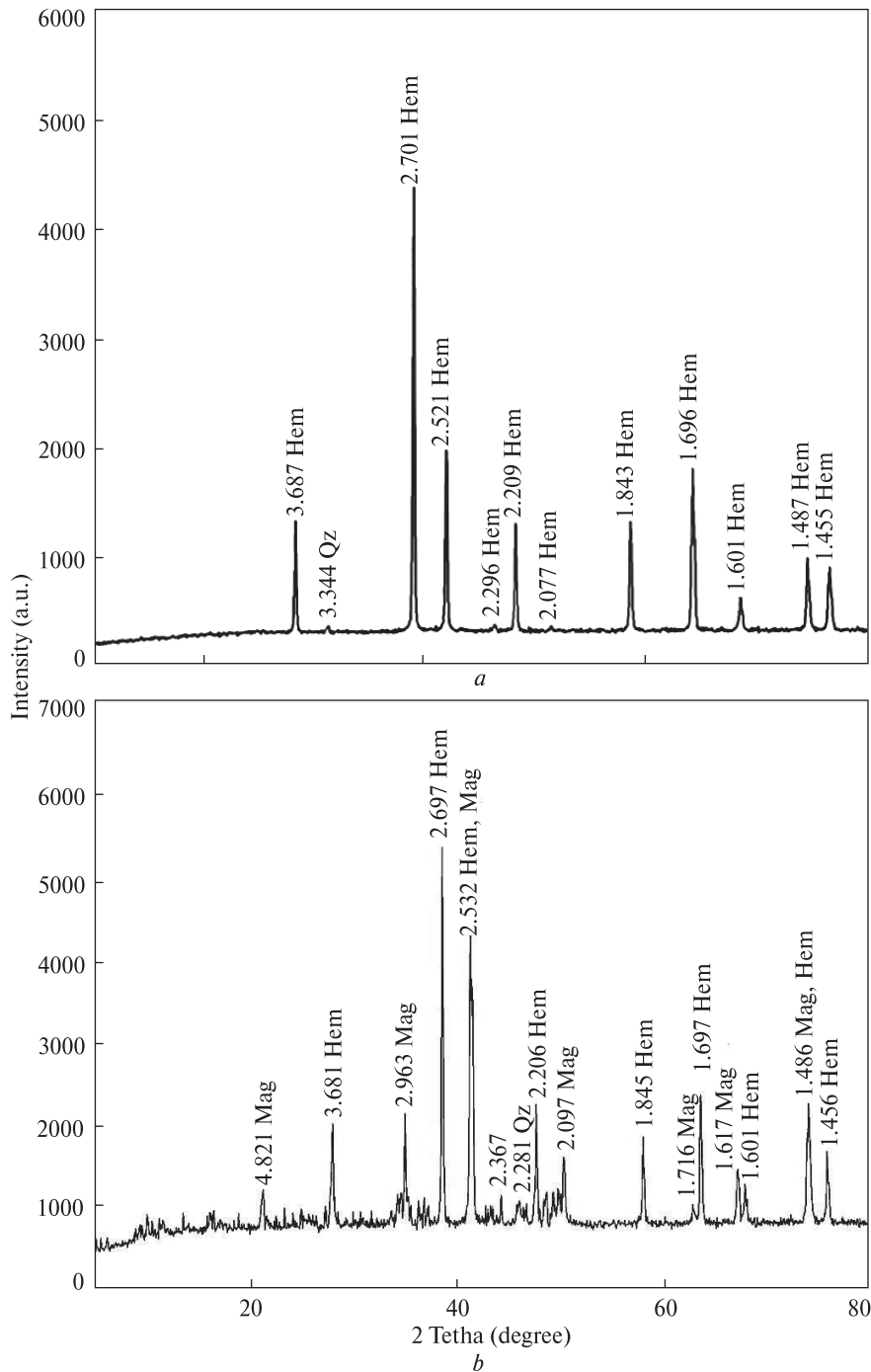


Fig. 2. XRD patterns of initial sample of natural hematite (a) and sample, obtained at $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) (Hem — hematite, Mag — magnetite, Qz — quartz)

thetic hematite, was in the range of $17\text{--}23\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. Saturation magnetization, determined for magnetic samples, obtained from natural hematite was in the range of $21\text{--}27\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ (magnetization curve for the sample, obtained from natural hematite is shown at Fig. 3).

The values of saturation magnetization of obtained samples are lower than that of pure magnetite ($92\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). We relate this to the remnant of non-transformed hematite in the sample.

The dependence of the saturation magnetization values on the temperature was investigated (Fig. 4).

We could conclude that saturation magnetization increases with the temperature of reaction. For samples obtained from natural hematite, the values of saturation magnetization increases rapidly in the temperature range of $100\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$. No further increasing was detected in the higher temperature range up to $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. The values of satura-

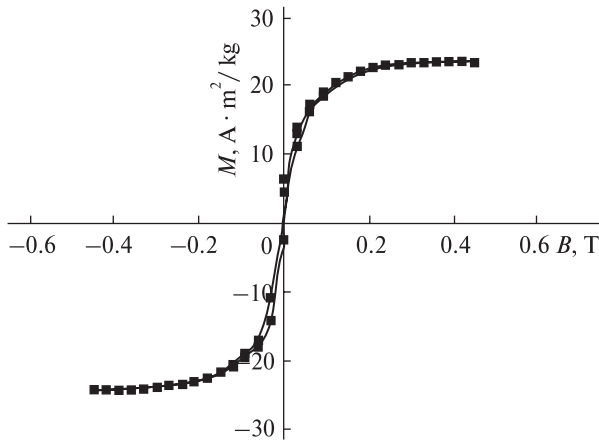


Fig. 3. Magnetization curve of magnetic sample, obtained from natural hematite. The curve was obtained with step-by-step changing the external magnetic field, first up from 0 to +0.45 T, then backward from +0.45 to -0.45 T, and finally again up from -0.45 to +0.45 T. Due to hysteresis phenomenon, corresponding parts of the curve don't coincide, forming three slightly different lines

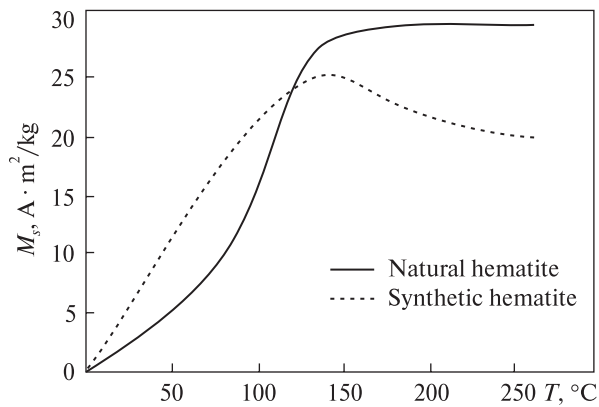


Fig. 4. Dependence of the saturation magnetization values on the temperature for the samples obtained on natural and synthetic hematite

tion magnetization of the samples, obtained from synthetic hematite, showed a similar tendency in the temperature range of 100-120 °C with its further decrease in the range of 120-260 °C.

Also, the magnetic properties of samples were studied by thermomagnetic analysis. The thermomagnetic curves of the samples, obtained from synthetic and natural hematite are shown at Fig. 5. Curie temperature was ~560 °C for both samples which is close to the Curie temperature of pure magnetite (580 °C). From that, we can assume that the obtained samples contain pure or isomorphically substituted magnetite.

Also, we observed a decrease of magnetization after the heating of the samples, obtained from synthetic hematite, up to 650 °C (Fig. 5, a). This

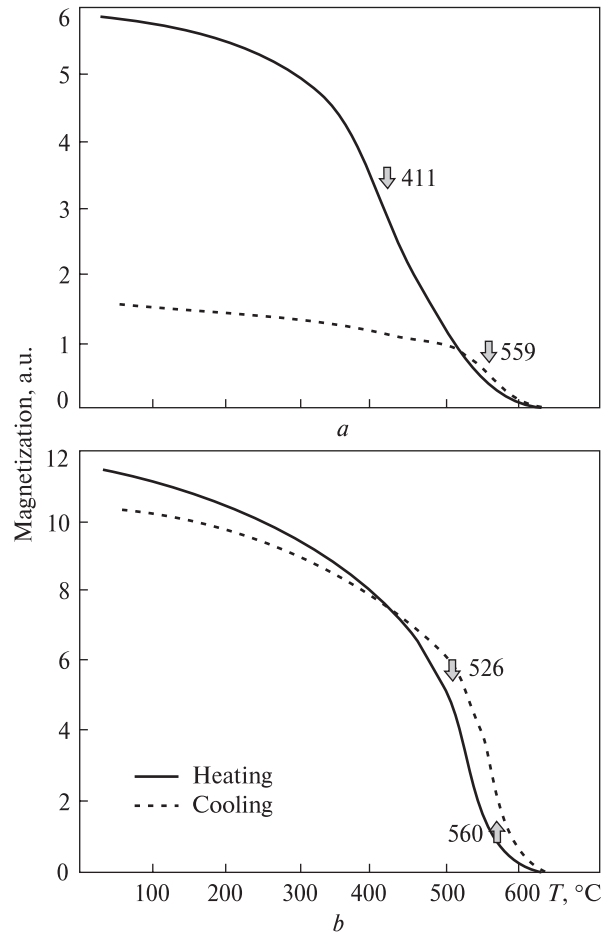


Fig. 5. Thermomagnetic curves of samples, obtained from synthetic (a) and natural (b) hematite

tendency maybe due to the phase transition of magnetite into hematite/maghemite. The temperature of phase transition was about 411 °C. Another pattern was observed for samples, obtained from natural hematite (Fig. 5, b). There is almost no drop in magnetization after the heating to 650 °C.

We associate the decrease of the saturation magnetization of the samples, obtained from synthetic hematite, with their phase transformation (oxidation) under the heating. The reaction of transformation occurs from the surface of the particle toward its centre. Due to the nano-dimensions, the synthetic particles are characterized by a large specific surface area. The higher is the specific surface of sample, the faster is its oxidation reaction. We haven't observed such rapid decrease of the saturation magnetization at heating in case of the samples, obtained from natural hematite. Probably, the thermomagnetic analysis time was not long enough for oxidation of bigger particles, obtained from natural hematite.

We could conclude that magnetite, obtained from synthetic hematite, is oxidized and converted into hematite at high temperatures (650 °C). Since hematite is the final product of reaction, the conversion reaction for synthetic hematite could be described by the following scheme: hematite → magnetite → hematite.

Conclusion. Incubation of hematite in Fe (II)-containing solution under the influence of microwave radiation, pressure and increased temperatures lead to phase transformations of weakly magnetic samples and formation of strongly magnetic minerals. It was shown that synthetic and natural hematite partly transformed into magnetite in aqueous Fe (II)-containing medium under the influence of microwave radiation at temperature

range up to 260 °C. The samples, thermally obtained from synthetic and natural hematite, acquire high value of saturation magnetization, $23 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ and $27 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, respectively. The results could be used as for solving fundamental problems, associated with the transformation of iron oxides and hydroxides in aqueous medium, as for development of new technologies for producing iron ore concentrates from hematite-containing waste of mining and processing plants.

This work was funded by the National Academy of Science of Ukraine within the framework of projects No. 14/2018 and No. 19/21. The authors thank O.O. Kosorukov and T.P. Matveyeva for the registration of diffraction patterns by X-ray diffraction.

REFERENCES

1. Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003), *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Weinheim, Wiley-VCH GmbH & Co., KGaA. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
2. Gerasimets, I., Petrenko, O., Savchenko, T., Kardanets, J., Grechanovsky, A. and Dudchenko, N. (2014), *Visnyk Taras Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv. Geology*, Vol. 64, No. 1, Kyiv, UA, pp. 21-25 (p. 22). <https://doi.org/10.17721/1728-2713.64.04.21-253>
3. Holland, H. and Yamaura, M. (2009), *Seventh Int. Latin American Conf. on Powder Technology*, November 8 to 10, 2009, Atibaia, SP, Brazil. p. 434.
4. (1998) *JCPDS International Centre for Diffraction Data*, Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data, 1998.
5. Junaidi, M., Ken Ninez, N.P., Pramusiwi, S., Ismail, I. and Sungging, P. (2014), *IJEEDC Int. Journ.*, Vol. 2, Iss. 1, pp. 43-46 (p. 45).
6. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L.V. and Muller, R.N. (2008), *Chem. Rev.*, Vol. 108(6), pp. 2064-2110 (p. 2064). <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
7. Ling, H. (2011), *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.*, Vol. 60, Article number: 198. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2579-4>
8. Lopez, J.A., Gonzales, F., Bonilla, F.A., Zambrano, G. and Gomes, M.E. (2010), *Rev. Latin Am. Metal. Mater.*, Vol. 30, No. 1, pp. 60-66.
9. Massart, R. (1981), *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 17, No. 2, pp. 1247-1248. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
10. Matthews, A. (1976), *Amer. Mineral.*, Vol. 61, pp. 927-932 (p. 927).
11. Omran, M., Fabritius, T., Elmahdy, A.M., Abdel-Khalek, N.A., El-Aref, M. and Elmanawi, A.E.-H. (2014), *Separation and Purification Technology*, Vol. 136, pp. 223-232 (p. 224). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.011>
12. Yong Jae Suh, Myung Eun Ju, Dae Sup Kil and Hee Dong Jang (2011), *Method for preparing magnetite nanoparticles from low-grade iron ore and magnetite nanoparticles prepared be the same*, Korea/USA Patent, Appl. 8337805 B1, 2011.

Received 19.02.2021

Т.С. Антоненко, канд. геол. наук, наук. співроб.

E-mail: tetyana9188@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-0583-3541>

О.Б. Брик, д-р фіз.-мат. наук, проф., чл.-кор. НАН України, зав. від.

ResearcherID: AAR-4559-2020

О.Ю. Цимбал, аспірант

E-mail: tilbamsasha@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-8800-9899>

Н.О. Дудченко, д-р геол. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: nataliiadudchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4850-9557>

В.В. Овсієнко, мол. наук. співроб.

E-mail: v.ovsienko@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0002-4645-2948>

Ю.І. Черевко, головний інженер

E-mail: yurakiev1943@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-2319-6766>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕМАТИТУ НА МАГНЕТИТ ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ

Досліджено фазові перетворення природного та синтетичного гематиту у водному середовищі, що містить Fe (II), під впливом мікрохвильового випромінювання за температури 260 °C та підвищеного тиску (6 МПа). Намагніченість насичення всіх вихідних зразків становила $\sim 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, а після фазових перетворень зразків значно зростала (до $27 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$). Значення намагніченості насичення перетворених зразків дещо нижчі за намагніченість насичення чистого магнетиту ($92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$). Ми пов'язуємо це з наявністю в отриманих зразках вихідного неперетвореного гематиту. За допомогою методу рентгенофазового аналізу показано, що у всіх зразках гематит перетворюється на магнетит. Для перетворених зразків зареєстровано термомагнітні криві та визначена температура Кюрі. Показано, що температура Кюрі для зразка, отриманого з природного гематиту, становила 560 °C, а для зразка, отриманого з синтетичного гематиту — 559 °C, що близько до температури Кюрі чистого магнетиту (580 °C). За температурою Кюрі (560 °C) можна зробити висновок, що зразки містять магнетит або ізоморфно заміщений магнетит. Показано, що відбувається значне зменшення намагніченості насичення після нагріву зразків перетвореного синтетичного гематиту до 650 °C. Ми пов'язуємо це з окисненням отриманого магнетиту до гематиту. Температура такого фазового переходу становить 411 °C. Для зразків перетвореного природного гематиту така тенденція не спостерігається, тобто магнетит, отриманий з природного гематиту не окиснюється за підвищених температур. Отримані результати мають важливе значення для розроблення технологій отримання залізородних концентратів із гематитовмісних відходів гірничо-збагачувальних комбінатів.

Ключові слова: гематит, магнетит, фазова трансформація, розчин, що містить Fe(II), рентгенофазовий аналіз, магнітометрія.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.018>
УДК 539.219: 549.903.9: 549.753.11

М.М. Багмут, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: nmbagmut@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4309-4970>

Т.Г. Калініченко, мол. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: t_kalinichenko@yahoo.com; <https://orcid.org/0000-0003-3869-4063>

О.Б. Брик, д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
ResearcherID: AAR-4559-2020

Н.О. Дудченко, д-р геол. наук, старш. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: nataliiadudchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4850-9557>

М.О. Калініченко, студент

Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, м. Київ, Україна, вул. Героїв Оборони, 15
E-mail: kalinichenkorita@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1167-7159>

ПАРАМАГНІТНІ ЦЕНТРИ МІНЕРАЛЬНОЇ КОМПОНЕНТИ ВІДПАЛЕНОЇ КІСТКОВОЇ ТКАНИНИ

За допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) досліджено порошкові зразки кортикальної кісткової тканини, як наймінералізованішої частини організму тварин. Попередньо зразки було відпалено в діапазоні температур 600–1000 °С. Потім досліджувані зразки витримано тривалий час (більше року) за кімнатної температури для розпаду короткоживучих дефектів і, відповідно, для стабілізації мінеральної структури. У вихідних, попередньо відпалених зразках, не було сигналів ЕПР у межах похибки методу. Після опромінення зразків рентгенівськими променями в спектрах з'явилися багатокомпонентні сигнали ЕПР. Вид сигналів ЕПР і, відповідно, співвідношення кількості різних центрів суттєво залежало від температури попереднього відпалу зразків. У опроміненіх зразках досліджено сигнали ЕПР від наступних парамагнітних центрів: PO_3^{2-} , NO_4^{2-} , CO_2^- , CO_3^{3-} і O^- , для яких визначено радіоспектроскопічні параметри. Встановлено, що через різні релаксаційні характеристики парамагнітних центрів і, відповідно, через ефекти насичення вид сумарних сигналів ЕПР істотно залежить від рівня мікрохвильової потужності, за якої реєструються спектри. Унаслідок цього сигнали ЕПР реєструвалися на двох рівнях мікрохвильової потужності: високому — 5 мВт, низькому — 0,13 мВт. Визначено залежність інтенсивності сигналів ЕПР зазначених парамагнітних центрів від температури попереднього відпалу зразків (600–1000 °С) і побудовано відповідні залежності. Проведено зіставлення характеристик сигналів ЕПР у попередньо відпалених зразках кістки і в зразках синтетичного гідроксиллапатиту. Отримані результати можуть бути використані під час створення синтетичних аналогів кісткової тканини, виготовленні імплантатів, які застосовуються для лікування кісткової тканини, а також для вивчення процесів асиміляції мінеральної матерії імплантатів з живою кістковою тканиною.

Ключові слова: електронний парамагнітний резонанс, парамагнітні центри, гідроксиллапатит, кісткова тканина, синтетичний гідроксиллапатит.

Цитування: Багмут М.М., Калініченко Т.Г., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Калініченко М.О. Парамагнітні центри мінеральної компоненти відпаленої кісткової тканини. *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 18–24. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.018>

Вступ. Відомо, що кісткова тканина є наймінералізованішою біологічною тканиною [6, 10]. Для кісток різного типу мінеральна частина становить 50—75 % їхньої ваги [6]. Саме кортикальні фрагменти стегнових кісток є наймінералізованішими. Мінеральна компонента кісток існує у вигляді нанокристалів гідроксилапатиту, в ній ще наявні інші домішкові, мінеральні фази [7].

В ортопедії й травматології для лікування кісток широко використовуються синтетичні аналоги кісткової тканини у вигляді різноманітних імплантатів. У ході виготовлення такого матеріалу застосовують відпалювання за високих температур. Детальніше технології виготовлення імплантатів, а також процеси асиміляції матеріалу імплантатів живою кістковою тканиною, описано в роботах [2, 1].

Одним з ефективних методів контролю якості імплантатів є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [5]. Попередні ЕПР дослідження кісткової тканини, її синтетичних аналогів, а також імплантатів наведено в роботах [3, 4, 8, 9]. Незважаючи на великий обсяг проведених досліджень, питання, пов'язані з характеристиками парамагнітних центрів, які фіксуються за допомогою ЕПР, вивчено недостатньо. Зокрема, вплив відпалювання за високої температури, яке застосовується у ході виготовлення імплантатів, на структуру та характеристики парамагнітних центрів кісткової тканини, її синтетичних аналогів та імплантатів, вивчений недостатньо.

Мета цієї роботи — отримання інформації про парамагнітні центри, які виникають у кістковій тканині під час її відпалювання в умовах високих температур. Ця інформація є корисною та важливою для оптимізації технологій виготовлення синтетичних аналогів кісткової тканини, з яких шляхом відпалювання створюються імплантати і в подальшому використовуються у разі лікування захворювань кісткової тканини.

Зразки і експериментальні методи. У цій роботі використано зразки кісткової тканини, вирізані з кортикальної частини стегнових кісток свині та корови. Основну частину експериментів виконано на зразках кісткової тканини свині, а додаткову — на кістках корови.

Відпалювання здійснювали протягом однієї години у температурному діапазоні 600—1000 °С з інтервалом у 100 °С, потім термооброблені зразки витримано більше року за кімнатної

температури. Це необхідно для розпаду нестабільних дефектів структури, які виникають під час термообробки. У неопромінених відпалених зразках сигналів ЕПР зі значною амплітудою не виявлено. У подальшому зразки розтирали до порошкоподібного стану в агатовій ступці та опромінювали рентгенівськими променями на рентгенофлуоресцентному спектрометрі *ARL OPTIM'X* (*Thermo Scientific*, Швейцарія) протягом 70 хв за прискорювальної напруги 25 кеВ, струмі 2 мА.

Реєстрацію сигналів ЕПР провели за кімнатної температури на спектрометрі PE1306 з трисантиметровим діапазоном довжини хвиль. Спектри ЕПР записували за високого (5 мВт) і низького (0,13 мВт) рівня мікрохвильової потужності. Реєстровані інтенсивності сигналів ЕПР нормували на сигнали ЕПР від еталонного зразка. Як еталонні сигнали ЕПР, використовували шість піків надтонкої структури від іонів Mn^{2+} в полікристалічному зразку MgO . Під час експерименту еталонний зразок постійно знаходився у боковій частині мікрохвильового резонатора. Сигнали від еталона реєструються з протилежною фазою стосовно сигналів досліджуваного зразка.

Експериментальні результати та їхнє обговорення. На рис. 1 наведено фрагменти центральної частини спектрів ЕПР кісткової тканини після температурного оброблення, записано за

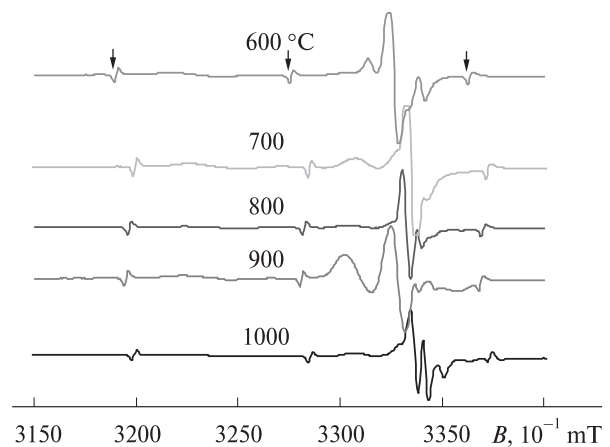


Рис. 1. Фрагменти центральної частини спектрів ЕПР зразків відпаленої кісткової тканини. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 5 мВт. Стрілками позначені сигнали від іона Mn^{2+} в еталонному зразку MgO

Fig. 1. The fragments of the central part of EPR spectra's for bone samples that were annealed at different temperatures. The recording was carried out at a microwave power of 5 mW. Arrows indicates the signals from Mn^{2+} ion in the reference sample of MgO

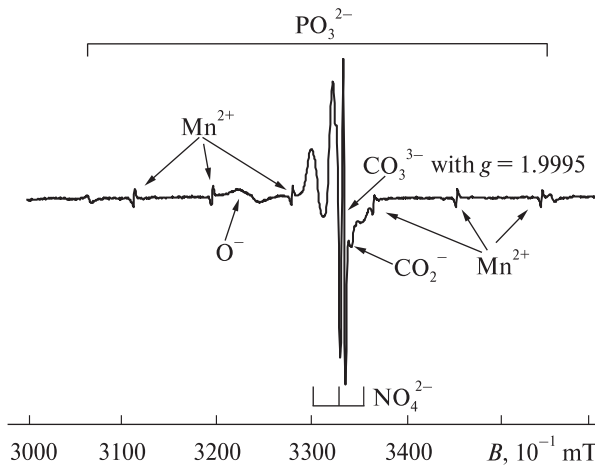


Рис. 2. Спектр ЕПР відпаленої за 900 °С кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 0,13 мВт. На всіх спектрах ЕПР сигнали ліній з негативною фазою належать іону Mn^{2+} в еталонному зразку MgO

Fig. 2. The EPR spectra of bone that was annealed at 900 °C. The recording was carried out at a microwave power of 0.13 mW. On the all kind of EPR spectra the lines with inverse phase belong to the Mn^{2+} ion in the reference sample of MgO

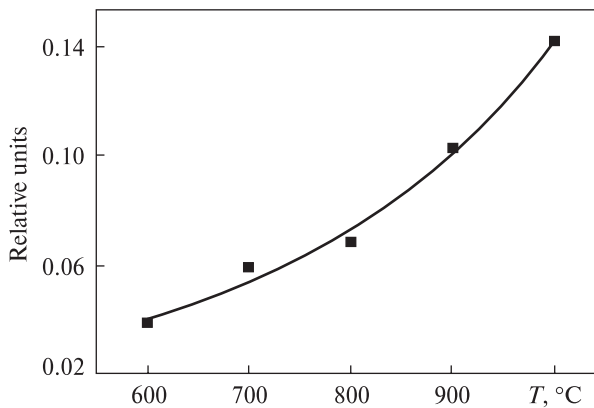


Рис. 3. Температурна залежність амплітуди сигналу парамагнітного центру PO_3^{2-} від температури відпалу кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 5 мВт

Fig. 3. The temperature dependence of signal amplitudes from PO_3^{2-} paramagnetic center of bone annealing. The recording was carried out at a microwave power of 5 mW

мікрохвильової потужності 5 мВт. Видно, що частина ліній перекривається і під час змінення температури відпалу деякі сигнали збільшуються, інші зменшуються, або зовсім зникають. Тобто вони мають залежність від температури. Окрім того, кожний парамагнітний центр має свій час спін-ґраткової релаксації і по-різному реагує на поглинання мікрохвильової енергії. Тому для виділення сигналів від конкретних парамагнітних центрів, їхньої іденти-

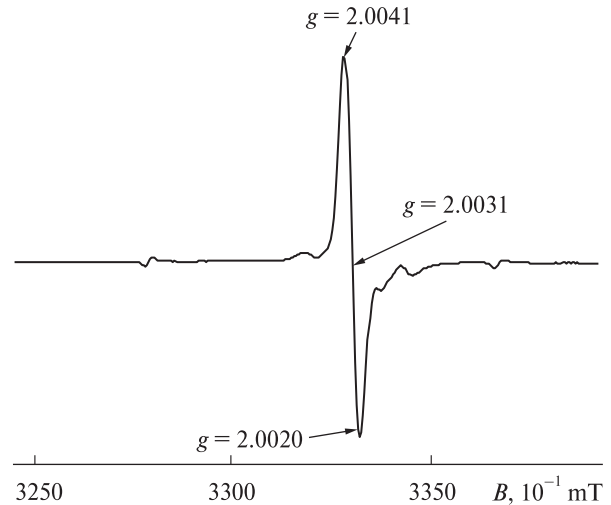


Рис. 4. Спектр ЕПР відпаленої за 600 °С кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 0,13 мВт

Fig. 4. The EPR spectra of bone tissue that annealed at 600 °C. The recording was carried out at a microwave power of 0.13 mW

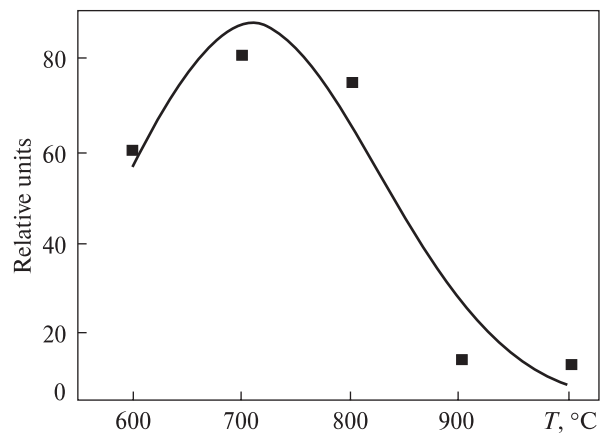


Рис. 5. Температурна залежність амплітуди сигналу ЕПР центру CO_2^- ($g_{\perp} = 2,0041 \pm 0,0005$, $g_{\parallel} = 2,0020 \pm 0,0005$) опроміненої кістки

Fig. 5. The temperature dependence of CO_2^- EPR signal ($g_{\perp} = 2.0041 \pm 0.0005$, $g_{\parallel} = 2.0020 \pm 0.0005$) in irradiated bone tissue

фікації і побудови температурних залежностей величини амплітуд сигналів ЕПР, ми використовували два рівня мікрохвильової потужності спектрометра.

Найпредставницьким є ЕПР-спектр кістки, відпаленої за 900 °С, записаний за мікрохвильової потужності 0,13 мВт (рис. 2). У ньому можна ідентифікувати більшість парамагнітних центрів. Дублет спектральних ліній з великим початковим розщепленням, який належить парамагнітному центру з електронним спіном 1/2 і спіном ядра 1/2, ми приписали центру PO_3^{2-} . Параметри спектра цього центру: $A_{130} =$

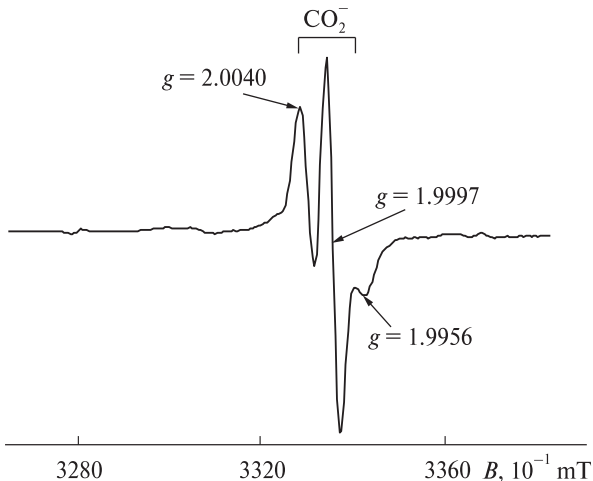


Рис. 6. Спектр ЕПР відпаленої за 1000 °С кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 0,13 мВт

Fig. 6. The EPR spectra for bone tissue that treated at 1000 °C. The recording was carried out at a microwave power of 0.13 mW

$= 9,5 \pm 0,1$ mT, g -фактор визначено по середині дублета: $g_{\text{сф}} = 2,0153 \pm 0,0005$, що за такого великого розщеплення не є дійсним значенням. Ширина кожної лінії дублета становить $0,6 \pm 0,05$ mT. На відміну від гідроксилапатиту [9], в кістковій тканині лінії дублета PO_3^{2-} ізотропні, а розщеплення дещо менше. Можливо, в мінеральній складовій кістки переважає трикальційфосфат, або за кімнатної температури радикал PO_3^{2-} здійснює коливальні рухи.

На рис. 3 представлено залежність амплітуди сигналу ЕПР центру PO_3^{2-} від температури відпалу зразка.

За проходженням кривої на рис. 3 видно, що з підвищенням температури відпалу кістки, в її мінералах збільшується дефектність, що взагалі природно. Однак, з часом, після відпалу, ця дефектність може зменшуватися [4]. На рис. 4 наведено спектр ЕПР відпаленої за 600 °С кістки. У ньому домінує відносно вузька асиметрична лінія. За своїми параметрами (фактор спектроскопічного розщеплення — $g_{\perp} = 2,0041 \pm 0,0005$; $g_{\parallel} = 2,0020 \pm 0,0005$) лінія приближена до радикалу CO_3^{3-} в позиції фосфорного тетраедра для опроміненої кісткової тканини [10]. Однак, температурна залежність інтенсивності сигналу ЕПР (рис. 5) викликає сумніви у достовірності такої інтерпретації. Якщо цей радикал займає позицію фосфорного тетраедра, то температурна залежність повинна бути схожою на таку для PO_3^{2-} . Швидше за все, цей сигнал необхідно приписати центру CO_2^- , що здійснює загальмоване обертання.

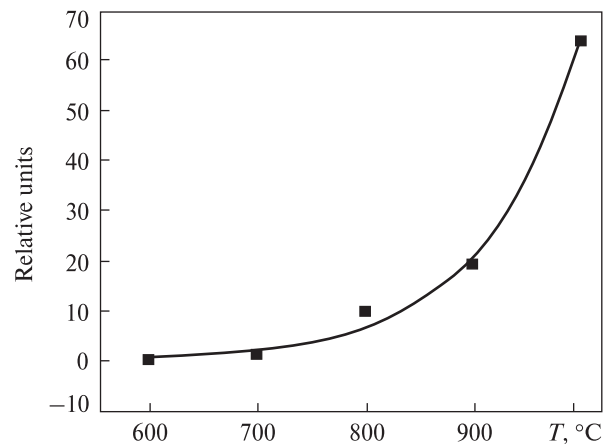


Рис. 7. Температурна залежність амплітуди сигналу від парамагнітного центру $g = 1,9997$ у відпаленій та опроміненій кістковій тканині

Fig. 7. Temperature dependence of the signal amplitude from paramagnetic center with $g = 1,9997$ in bone tissue that was annealed and irradiated

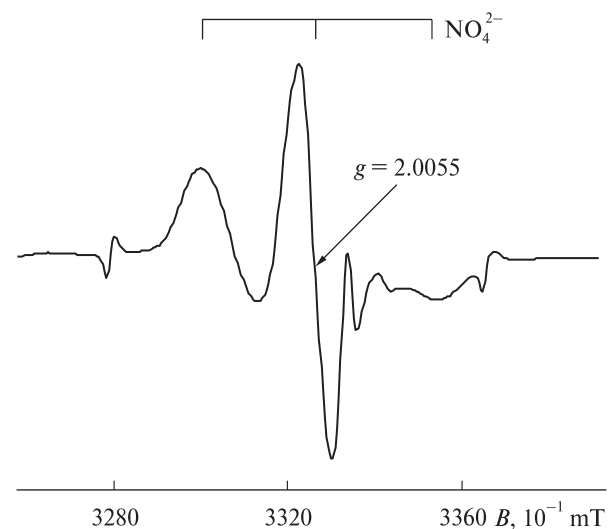


Рис. 8. Фрагмент спектра ЕПР відпаленої за 900 °С кісткової тканини. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 5 мВт

Fig. 8. The fragment of bone EPR spectra that was treated at 900 °C. The recording was carried out at a microwave power of 5 mW

У спектрі ЕПР, відпаленої за 1000 °С кістки (рис. 6), виділяється вузька (орієнтовно 0,3 мТ) симетрична лінія з $g = 1,9997 \pm 0,0005$. Подібна лінія з приближеним g -фактором ($g = 2,0007$) спостерігалася в спектрі ЕПР карбонат- і фтор-апатиту [10]. Її приписали парамагнітному центру CO_2^- .

Температурну залежність інтенсивності лінії з параметрами $g = 1,9997 \pm 0,0005$ представлено на рис. 7. Хід кривої функціонально нагадує

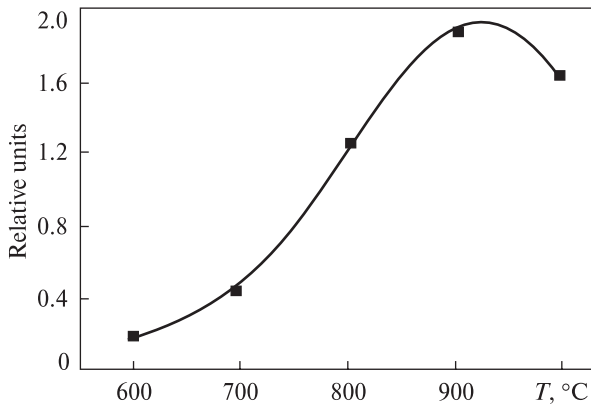


Рис. 9. Залежність відносної амплітуди сигналу ЕПР центру NO_4^{2-} від температури відпалу кістки

Fig. 9. Temperature dependence of EPR signal amplitude from NO_4^{2-} center in bone tissue

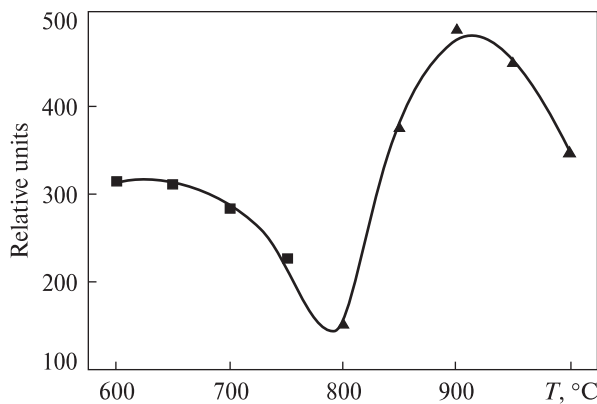


Рис. 10. Температурна залежність сигналу ЕПР центру O^- з $g = 2,07$ відпаленої кісткової тканини

Fig. 10. Temperature dependence of EPR signal amplitude from O^- center with $g = 2.07$ in bone tissue

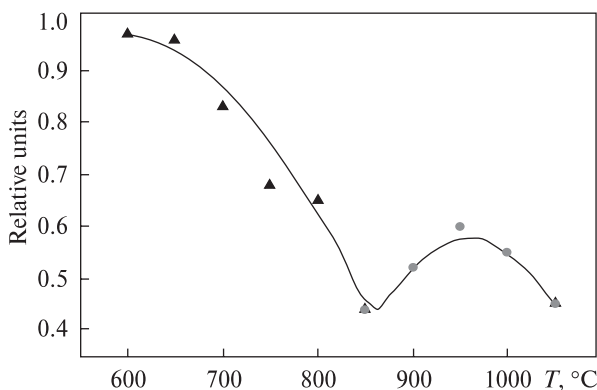


Рис. 11. Температурна залежність амплітуди сигналу ЕПР від парамагнітного центру O^- з $g = 2,07$ в кістковій тканині корови, що була відпалена та опромінена

Fig. 11. Temperature dependence of EPR signal amplitude from O^- center with $g = 2.07$ in cow bone tissue that was treated by temperature and irradiated

залежність для PO_3^{2-} . З цього може випливати, що цей центр може бути CO_3^{3-} , що займає позицію фосфорного тетраедра. Можливо, в кістковій тканині наявні кластери карбонатапатиту, чим і пояснюється стійкість цього центру за таких високих температур.

На рис. 6 спостерігається також лінія з аксіальною симетрією. Імовірно, цей сигнал належить парамагнітному центру CO_2^- класичного гідроксилапатиту [4]. Простежити температурну залежність амплітуди сигналу ЕПР цього центру нам не вдалося.

На рис. 8 у спектрі домінує сигнал від парамагнітного центру NO_4^{2-} , який ми описали в роботі [3]. Через розмитість ліній важко точно визначити параметри центру. Тому g -тензор визначено посередині центральної лінії, а для тензора надтонкої взаємодії спіну електрона зі спіном ядра азоту визначено лише максимальне його значення $A_{\text{max}} = 2,8$ мТ. Для побудови температурної залежності інтенсивності сигналів ЕПР цього центру використано низькопольову лінію триплету, що не перекривалася з іншими лініями спектра.

Залежність інтенсивності ЕПР сигналу від температури відпалу кістки представлено на рис. 9.

Така поведінка сигналів ЕПР центру NO_4^{2-} під час відпалювання кістки до таких високих температур свідчить, що в кістковій тканині існують кластери азотовмісних апатитів або, можливо, гідроксилапатит, що містить азот в позиції фосфору. У ході відпалу кістки відбувається збільшення кількості дефектності таких тетраедрів. І лише після 900 °C починається відпал цих дефектів.

У спектрі ЕПР кістки спостерігається лінія від парамагнітного центру O^- , для якого $g = 2,07$ (рис. 2). Під час відпалу кістки змінюється амплітуда цієї лінії, а також її форма. На рис. 10 представлено температурну залежність амплітуди сигналу ЕПР цієї лінії.

Представлений на рис. 10 вид залежності, а також зміна форми лінії за різної температури, свідчить про наявність у мінералі кісткової тканини не менше двох центрів O^- з близькими ЕПР параметрами, але з різною температурною стійкістю. Співвідношення концентрацій цих центрів у різних зразках кісткової тканини може варіюватися.

Так, під час вивчення відпалених і опромієних трубчастих кісток корови, ми мали інше співвідношення амплітуд сигналів між передбачу-

ваними O^- -центрами (рис. 11), проте хід температурної залежності амплітуд парамагнітних центрів у кістках свині і корови був подібний.

У відпалених зразках синтетичного гідроксилапатиту, який використовується для виготовлення імплантів, набір парамагнітних центрів залежить від особливостей технології синтезу і може істотно відрізнитися від набору парамагнітних центрів у кістковій тканині. Найпомітніші відмінності пов'язані з карбонатвмісними парамагнітними центрами CO_2^- , CO_3^{3-} , а також з іонами O^- . Варто зауважити, що у синтетичних гідроксилапатитах реєструється сигнал ЕПР лише від одного парамагнітного центра O^- з g -фактором 2,07 [4].

Варіюючи технології синтезу і контролюючи набір парамагнітних центрів за допомогою методу ЕПР, можна створювати імпланти, структура яких найподібніша до структури мінеральної компоненти кісткової тканини. Окрім того, вивчаючи зміни сигналів ЕПР в імплантатах, яких хірургічно вставлено в кістки експериментальних тварин, можна вивчати

процеси асиміляції імплантів живою кістковою тканиною і, відповідно, фіксувати процеси перетворення неживої (мінеральної) матерії імплантату в живу кісткову тканину [2].

Висновки. У кістковій тканині, яка була відпалена та опромінена, виявлено парамагнітні центри: PO_3^{2-} , NO_4^{2-} , CO_2^- , CO_3^{3-} , O^- , які є характерними для гідроксилапатиту. Ці центри характеризують стан, дефектність, основний і домішковий склад кристалічної ґратки мінеральної компоненти кісткової тканини. Встановлено, що такий же набір парамагнітних центрів характеризує і синтетичні аналоги кісткової тканини, але існують деякі відмінності, які пов'язані з карбонатними радикалами. Окрім того, є відмінності параметрів надтонкої структури парамагнітних центрів PO_3^{2-} . Отримані результати можуть бути використані для оптимізації технології виготовлення синтетичних аналогів кісткової тканини, внаслідок чого буде поліпшена якість імплантів, які застосовуються для лікування захворювань кісткової тканини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брик А.Б., Атаманенко О.Н., Калиниченко А.М. Разработка новых подходов к изучению механизмов минерализации костной ткани на основе методов радиоспектроскопии. *Ортопедия, травматология и протезирование*. 2000. № 2. С. 28—31.
2. Брик А.Б., Подрушник Е.П., Иванченко Л.А., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н. О механизмах ассимиляции резервируемых имплантов костной тканью по данным электронного парамагнитного резонанса. *Ортопедия, травматология и протезирование*. 2001. № 2. С. 23—27.
3. Брик А.Б., Шпак А.П., Клименко А.П., Карбовский В.Л., Дубок В.А., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н., Бевз В.В. ЭПР азотсодержащих ион-радикалов в биогенных и синтетических фосфатах кальция. *Мінерал. журн.* 2006. **28**, № 1. С. 20—31. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
4. Брик А.Б., Данильченко С.Н., Радчук В.В., Карбовский В.Л., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н. Термоактивируемые изменения свойств биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитов по данным рентгеновской дифракции и ЭПР. *Мінерал. журн.* 2007. **29**, № 2. С. 32—47. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. Москва: Мир, 1975. 548 с.
6. Корраго А.А. Введение в биоминералогію. С.-Петербург: Недра, 1992. 280 с.
7. Brik A.B., Ulyanchich N.V., Kenner G.H., Brik V.B., Rice E.E., Kalinichenko A.M., Bagmut N.N. EPR of the Impurity Crystal Phases in Biominerals and their Synthetic Analogues. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 2001. **23**, № 1. P. 23—37. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
8. Brik A.B., Haskell E.H., Brik V.B., Scherbina O.I., Atamanenko O.N. Anisotropy effects of EPR signals and mechanisms of mass transfer in tooth enamel and bones. *Applied Radiation and Isotopes*. 2000. **52**(5). P. 1077—1083. PMID: 10836409. [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(00\)00047-6](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(00)00047-6)
9. Brik A.B., Bagmut N.N., Kalinichenko A.M., Atamanenko O.N., Scherbina O.I., Dubok V.A., Ulyanchich N.V. Characteristics of Phosphate Paramagnetic Centres in Natural Apatites, Biominerals and their Synthetic Analogues. *Mineral. Journ. (Ukraine)*, 2000. **22**, № 4. P. 8—18. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
10. Ikeya M. New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy. Singapore: World Sci., 1993. 520 p. <https://doi.org/10.1142/1854>

Надійшла 11.03.2021

REFERENCES

1. Brik, A.B., Atamanenko, O.N. and Kalinichenko, A.M. (2000), *Orthopedics, traumatology and prosthetics*, No. 2, Kharkiv, UA, pp. 28-31 [in Russian].
2. Brik, A.B., Podrushnyak, E.P., Ivanchenko, L.A., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2001), *Orthopedics, traumatology and prosthetics*. No. 2, Kharkiv, UA, pp. 23-27 [in Russian].

3. Brik, A.B., Shpak, A.P., Klimenko, A.P., Karbovsky, V.L., Dubok, V.A., Kalinichenko, A.M., Bagmut, N.N. and Bevez, V.V. (2006), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 28, No. 1, Kyiv, pp. 20-31 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
4. Brik, A.B., Danilchenko, S.N., Radchuk, V.V., Karbovsky, V.L., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2007), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 29, No. 2, Kyiv, pp. 32-47. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Wertz, J.E. and Bolton, J.R. (1975), *Theory and practical application of the EPR method*, in Blumenfeld, L. (ed.), in Goldfeld, M., Transl. from engl., Mir, Moscow, RU, 548 p. [in Russian].
6. Korrago, A.A. (1992), *Introduction to biomineralogy*, Nedra, St. Petersburg, 280 p. [in Russian].
7. Brik, A.B., Ulyanchich, N.V., Kenner, G.H., Brik, V.B., Rice, E.E., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2001), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 23, No. 1, Kyiv, pp. 23-37 [in English]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
8. Brik, A.B., Haskell, E.H., Brik, V.B., Scherbina, O.I. and Atamanenko, O.N. (2000), *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 52(5), pp. 1077-1083. PMID 10836409. [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(00\)00047-6](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(00)00047-6)
9. Brik, A.B., Bagmut, N.N., Kalinichenko, A.M., Atamanenko, O.N., Scherbina, O.I., Dubok, V.A. and Ulyanchich, N.V. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 22, No. 4, Kyiv, pp. 8-18 [in English]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
10. Ikeya, M. (1993), *New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy*, World Sci., Singapore, 520 p. <https://doi.org/10.1142/1854>

Received 11.03.2021

M.M. Bagmut, PhD (Geology), Leading Researcher

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: nmbagmut@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4309-4970>

T.G. Kalinichenko, Junior Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: t_kalinichenko@yahoo.com; <https://orcid.org/0000-0003-3869-4063>

A.B. Brik, DrSc (Physical and Mathematical),

Corresp. Member of NAS of Ukraine, Prof., Head of Department

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

ResearcherID: AAP-4559-2020

N.O. Dudchenko, DrSc (Geology), Leading Researcher

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: nataliadudchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4850-9557>

M.O. Kalinichenko, Student

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine

15, Heroiv Oborony Str. Kyiv, Ukraine, 03041

E-mail: kalinichenkorita@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1167-7159>

PARAMAGNETIC CENTERS OF MINERAL COMPONENT IN ANNEALED BONE TISSUE

The mineral components of powdered samples of cortical dense bone tissue of domestic animals (pig and cow) were studied by electron paramagnetic resonance (EPR). Bone tissue was heated in a temperature range 600-1000 °C in an oven and then held for more than one year at room temperature. This was done to allow short-lived defects to decay and to let the mineral structures stabilize. In these heat-treated samples, within the limits of the sensitivity of the experiments, no EPR signals were detected, but after irradiation with X-rays, multicomponent EPR signals appeared. Spectra vary depending on the heating temperatures. Paramagnetic centers related to PO_3^{2-} , NO_4^{2-} , CO_2^- , CO_3^{3-} and O^- groups are observed. The g-factor of spectroscopic splitting and amplitude of ultrafine interaction of the indicated paramagnetic centers in the spectra were determined. Due to different relaxation behavior of the paramagnetic centers, and hence their saturation effects, the form of the total EPR signals significantly depends on the microwave power level at which the spectra are recorded. Therefore, EPR signals were recorded at high (5 mW) and low (0.13 mW) microwave power levels. The temperature dependency of EPR signal amplitude was determined for some paramagnetic centers in the range of 600-1000 °C. The EPR signal properties of the heated bone samples and synthetic hydroxylapatites were compared. The spectra indicate that phosphates in bone tissue have a more complex structure than simple synthetic hydroxylapatite. The results of this work can be used to create synthetic analogs of bone tissue, to help in the manufacturing of implants that are used to treat bone tissue, and to study the processes related to the assimilation of mineralogical-based implants by living bone tissue.

Keywords: electron paramagnetic resonance, paramagnetic centers, hydroxylapatite, bone tissue, synthetic hydroxylapatite.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.025>
УДК 552.311

С.Г. Кривдік, д-р геол.-мін. наук, проф.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: kryvdik@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

О.В. Дубина, д-р геол. наук, доц. пров. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: dubyna_a@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

П.Ф. Якубенко, головний геолог

ДП НАК "Надра України" Центрукргеологія"
18030, м. Черкаси, Україна, вул. Татинецька, 13
E-mail: yakubenkopf@gmail.com

ПЕТРОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КОРСУНЬ-НОВОМИРГОРОДСЬКОГО АНОРТОЗИТ-РАПАКІВІГРАНІТНОГО ПЛУТОНУ

Корсунь-Новомиргородський плутон є другим, після Коростенського, за масштабами прояву протерозойського (1757–1748 Ма) анортозит-рапаківігранітного магматизму Українського щита. За геохронологічними даними, плутон сформувався внаслідок багаторазового підйому та розкristалізації від основних до кислих розплавів. Диференціація основних розплавів зумовила серію габро-анортозитових та монціонітових порід. Унаслідок розкristалізації кислих магм утворилися домінуючі на сучасному ерозійному зрізі граніти рапаківі. Сучасний рівень мінералогічних досліджень та використання відомих геобарометрів не дають можливість надійно оцінити глибину кристалізації порід плутону. Водночас низка факторів (відсутність вулканічних і дайкових аналогів основних порід, незначне поширення пегматитових тіл, висока залізистість фемічних мінералів, відсутність первинного магнетиту та ін.), порівняно із подібним Коростенським плутоном, вказують на абісальні умови формування порід, розкритих сучасним ерозійним зрізом. Тому виявлені особливості еволюції, петрологічні та мінералогічні особливості порід пояснюються нами відновними (низькою f_{O_2}) або абісальними умовами їхнього формування. Можливо, що відновними умовами кристалізації основних порід плутону, зумовлений виразніше проявлений сієнітовий тренд еволюції із появою на заключних етапах високозалізистих сієнітів. Попередні дані вказують на наявність вертикального розширення габро-анортозитових масивів, що проявляється у збільшенні із глибиною частки високозалізистих основних порід. Ізотопно-геохімічні дослідження не дають однозначних даних відносно резервуарів зародження і складу первинних розплавів та вказують як мантіїне, так і змішане мантіїно-корове їхнє походження. Еволюція петрохімічних характеристик серії основних порід плутону, на нашу думку, краще узгоджується із утворенням їх за рахунок диференціації первинного високоглиноземистого толейтового розплаву, суттєво контамінованого коровим матеріалом. Це зумовило сублужний характер серії основних порід та суттєве переважання норитових над типовішими для таких серій габро, різновидів та монціонітів. На відміну від запропонованих раніше гіпотез, утворення порід монціонітової серії за рахунок підплавлення кислих порід основними інтрузіями або змішування основного і кислого розплаву, ряд петрохімічних особливостей та геологічна позиція можуть задовільно пояснюватися і за рахунок їхньої кристалізації із залишкового розплаву.

Ключові слова: габро-анортозитові плутони, Корсунь-Новомиргородський плутон, Український щит, анортозити, рапаківі, монціоніти.

Цитування: Кривдік С.Г., Дубина О.В., Якубенко П.Ф. Петрологічні особливості Корсунь-Новомиргородського анортозит-рапаківігранітного плутону. *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 25–49. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.025>

Вступ. За масштабами прояву протерозойського анортозит-гранітного магматизму в межах Українського щита (УЩ), Корсунь-Новомиргородський плутон (КНП) є другим, після Коростенського. Незважаючи на тривалу історію дослідження плутонів, ступінь їхньої геологічної вивченості у публікаціях охарактеризовано з різною детальністю. Звичайно, що в цьому відношенні геологічна будова і речовинний склад Коростенського плутону досліджено детальніше. Цьому сприяє масштаб розповсюдження порід плутону та їхня краща відслоненість, значна кількість родовищ і проявів корисних копалин, пов'язаних із різними типами порід плутону, що зумовило інтенсивні геологорозвідувальні роботи в його межах. Тому на цьому тлі КНП суттєво поступається як за площею, доступною для безпосередніх спостережень, через значно більшу закритість осадовим чохлам, так і детальністю геологічного вивчення. До сьогодні, суттєво поступається він і в прикладному аспекті, порівняно із кількістю та різноманіттям корисних копалин, виявлених в межах Коростенського плутону, що зменшує його привабливість для геологорозвідувальних робіт, але не применшує його ролі у розумінні еволюції геологічних процесів та розвитку території УЩ у протерозой.

Аналіз публікаційної активності, присвяченої різним аспектам геологічного вивчення КНП, у часі має нерівномірний характер і, порівнюючи її з Коростенським плутоном, складається враження, що досить тривалий час плутон залишався поза увагою геологічної спільноти. Хоча останнім часом така тенденція була змінена завдяки роботам [18, 28, 47]. Проте все ще багато питань, присвячених становленню плутону, геологічній будові, поширенню та просторової асоціації головних типів порід, їхнього речовинного складу, генезису та рудоносності потребують довивчення, підтвердження або перегляду, на основі накопиченої інформації та розвитку сучасних геологічних концепцій. Так, наприклад, особливості асоціації порід в КНП і їхнього мінерального складу пояснювалися нами з позиції їхніх абісальних умов кристалізації за низької f_{O_2} , або глибшим сучасним ерозійним зрізом [14].

Мета. У світлі розглянутих особливостей Корсунь-Новомиргородського плутону, у цій статті автори спробують підсумувати загальні закономірності геологічної будови, мінерального та петрохімічного складу головних типів

його порід, пояснити виявлені особливості хімічного складу порід, породоутворювальних і рудних мінералів та показати його певну унікальність відносно подібних анортозит-рапаківігранітних плутонів (АРГП) світу.

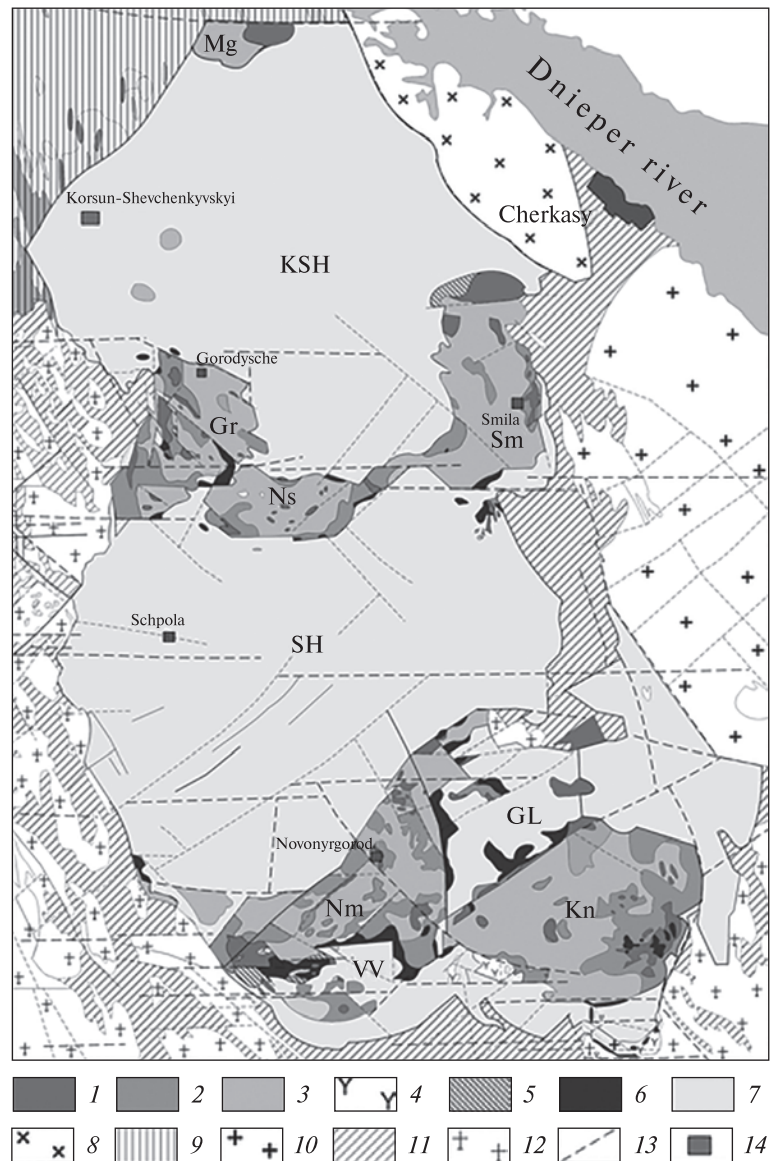
Методи дослідження. Усі висновки авторів базуються на даних хімічного аналізу головних типів порід Корсунь-Новомиргородського плутону, наведених у літературі [8, 11, 15, 25] та доповнених авторськими даними. Переважна частина останніх відібрана із пошукових і розвідувальних свердловин (50 аналізів), або природних та штучних відслонень (17 аналізів). Аналізи виконано в хімічній лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України.

Загальні риси геологічної будови. КНП розташований у північній частині Інгульського мегаблоку УЩ та займає площу орієнтовно 6 тис км². За формою він нагадує еліпс, витягнутий у меридіональному напрямку на 125 км, ширина плутону змінюється від 30 км на півночі до 75 км на півдні. Така форма та простягання порід плутону пов'язуються із напрямками великих тектонічних порушень: на заході Звенигородсько-Ганнівська зона розломів, на сході — Кіровоградський розлом.

У східній і західній частинах вміщувальними породами плутону є гнейси інгуло-інгулецької серії та гранітоїди кіровоградського комплексу. Найширше представленими породами плутону є граніти рапаківі, які утворюють два великих масиви Шполянський (2700 км²) — на півдні, (Корсунь-Шевченківський (650 км²) — на півночі) (рис. 1). Окрім них, в південній частині Шполянського масиву, виділяються невеликі Великовисківський (60 км²), а на сході — Голиківський (200 км²) масиви гранітів рапаківі. Серед гранітів Шполянського масиву розташовані Новомиргородський та Канизький габро-анортозитові масиви. На південній окраїні Новомиргородського масиву дещо відокремлене положення займають основні породи невеликого Маловисківського масиву. Останній, як і Канизький, відділений від рами системою дугових розломів. Окрім того, в південній окраїні плутону, у приконтатовій частині із породами рами, виділяються невеликі інтрузії (протяжністю до 2 км) фаяліт-геденбергітових сієнітів і монцосієнітів, які залягають як серед порід плутону, так і як дайки серед біотит-гранатових гранітів Новоукраїнського масиву. Роз'єднані сієнітові

Рис. 1. Схема геологічної будови Корсунь-Новомиргородського плутону (КНМ), за даними [4–7, 25]: 1 – габро, норити, габро-норити; 2 – габро-анортозити; 3 – анортозити; 4 – сієніти фаяліт-геденбергітові; 5 – габро-монзоніти; 6 – монзоніти і кварцові монзоніти; 7 – кислі породи; 8 – граніти Руськополянського масиву; 9 – породи кіровоградсько-житомирського комплексу; 10 – гранітоїди новоукраїнського комплексу; 11 – інші породи новоукраїнського комплексу; 12 – породи кіровоградського комплексу; 13 – головні розривні порушення; 14 – міста. Масиви кислих порід: KSH – Корсунь-Шевченківський; SH – Шполянський; GL – Голиківський, VV – Великомишківський. Габро-анортозитові масиви: Mg – Межиріченський; Gr – Городищенський; Ns – Носачівський; Sm – Смілянський; Nm – Новомиргородський; Kn – Канизький

Fig. 1. Scheme of the geological structure of the Korsun'-Novomyrhorod pluton (KNP) by [4–7, 25]: 1 – gabbro, norites, gabbro-norites; 2 – gabbro-anorthosites; 3 – anorthosites; 4 – syenites fayalite-hedenbergite; 5 – gabbro-monzonites; 6 – monzonites and quartz monzonites; 7 – acid rocks; 8 – granites of the Rus'-kopolyansky massif; 9 – rocks of the Kirovohrad-Zhytomyr complex; 10 – granitoids of the Novoukrainsky complex; 11 – other rocks of the Novoukrainsky complex; 12 – rocks of the Kirovohrad complex; 13 – the main fractures; 14 – cities. Massifs of acid rocks: KSH – Korsun'-Shevchenkivsky; SH – Shpolyansky; GL – Golykivsky, VV – Velykovyshivsky. Gabbro-anorthosite massifs: Mg – Mezhyrichensky; Gr – Horodyshe; Ns – Nosachivsky; Sm – Smilyansky; Nm – Novomyrhorod; Kn – Kanyzsky



інтрузії (тіла) об'єднуються в один масив, який, за різними авторами, отримав назву Велико-висківського [15] або Осикуватського [7].

У центральній частині плутону, у перетині його простягання, виділяють три габро-анортозитові масиви (із заходу на схід): Городищенський, Носачівський і Смілянський. На півдні Смілянського масиву окремо виділявся невеличкий блок основних порід, названий Тернівським [11]. У північній, приконтактовій із породами рами частині плутону, відомий лише невеликий Межиріченський габро-анортозитовий масив. Хоча, за даними геологічно-

го картування, на південь і південний схід від м. Корсунь-Шевченківський виділяються ще два дрібні масиви (блоки) габро-анортозитових порід [4].

У північно-східному ендоконтаті плутону розташований Руськополянський масив рідкіснometалевих гранітів, який за просторовою приуроченістю і часовим інтервалом формування [20], а також наявністю габро-норитів і анортозитів у південній частині, розглядається більшістю дослідників як складова частина КНП [30].

Попередніми дослідженнями плутону [29] основні породи розглядалися як найранішні

утворення. До другої фази відносили порфіроподібні та рапаківі граніти, а із третьою фазою пов'язувалося формування інтрузій сієнітів у зоні південного ендоконтакту плутону (В.П. Брянский, 1986)* [5, 25]. За останніми результатами U-Pb-датування за цирконом [28, 47], показано, що плутон утворився внаслідок багатofазового підйому як основних, так і кислих розплавів, у досить вузький часовий інтервал 1757—1750 Ма. Водночас базитовий і гранітоїдний магматизм чергувалися у часі, а породи монцонітового складу та сієніти формувалися на кінцевих етапах становлення плутону (1744—1748 Ма).

Контакти плутону із породами рами досить мінливі та в різних зонах проявляються по-різному. Інтрузивні контакти трапляються рідше, частіше вони круті, нахилені у бік рами, іноді субвертикальні, часто ускладнені розривними порушеннями (В.П. Брянский, 1986), [18, 30]. Східний контакт плутону із вмщувальними породами, за результатами геофізичного моделювання, має до глибини 1,0 км близьке до вертикального, а глибше — східне падіння, під кутами 40—50° (В.П. Брянский, 1986), тоді як на південному заході контакт плутону від поверхні до глибини 1,0 км падає під кутом 60° на північ, під плутон, а глибше під кутом 30° занурюється у зворотному напрямку під Новоукраїнський масив. Контакти основних порід із гранітами плутону також круті, до субвертикальних, часто ускладнені розривними порушеннями.

За геофізичними даними загальна потужність порід КНП досягає 10 км, водночас глибинна будова плутону інтерпретується як чергування (пластин?) гранітоїдів та порід основного складу потужністю 2—3 км [9] (Сологуб, 1986; Орловський, 1990). Потужність гранітно-метаморфічного шару в центральній частині Інгульського мегаблоку становить 10—12 км. На цих же глибинах виявлено витриманий горизонт K_2 , який утворює позитивний виступ і розглядається як поверхня гранулітового фундаменту, а розділ Мохо розташований на глибинах 40—46 км [26], що також формує пози-

тивний виступ [27]. Особливості глибинної будови кори під КНП, з погляду авторів [7, 27], можуть вказувати на його формування над мантийним діапиром.

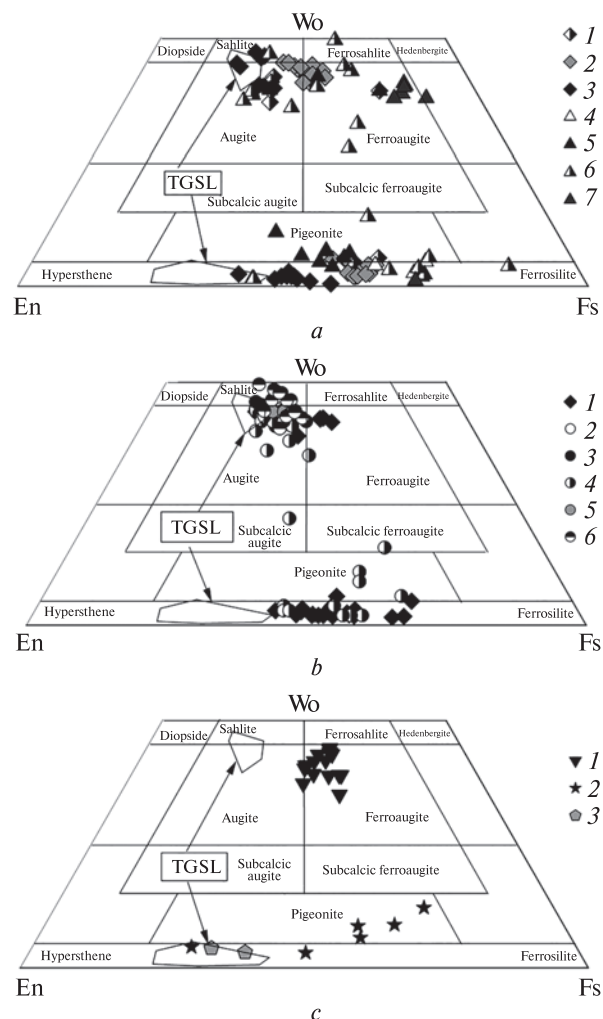
Петрологічні, петрохімічні та мінералогічні особливості головних типів порід. Плутон складений типовими для більшості анортозит-рапаківігранітних плутонів інших частин світу породами, серед яких суттєво переважають граніти рапаківі, анортозити, габро-норити, підпорядковане значення мають породи монцоніт-сієнітової серії. Водночас КНП має певні особливості, що відрізняють його від Коростенського та більшості, або практично всіх відомих АРГП. Серед останніх можна зазначити: 1) значніше поширення порід монцоніт-сієнітової серії; 2) висока залізистість фемічних мінералів у основних породах; 3) немає (або достовірно не описано) магнетитових (апатит-ільменіт-магнетитові, апатит-магнетитові) різновидів основних порід; 4) значна поширеність їхніх андезинових різновидів (андезинітів), що макроскопічно та за хімічним складом подібні до так званих ранніх анортозитів (ксеноліти в анортозитах головних інтрузивних фаз); 5) підвищений або високий (як для такого типу порід) вміст K_2O в основних породах.

Основні породи. На сучасному рівні ерозійного зрізу основні породи займають підпорядковану площу, порівняно з гранітами рапаківі (рис. 1). Вони утворюють сім порівно невеликих габро-анортозитових масивів. За даними геологічної зйомки, в них намічаються ознаки зональної будови, що проявлені різною мірою (кільцева або фрагментарна) для кожного із них. Загальною рисою є те, що більшу частину масивів займають переважно анортозити, а до периферійних ділянок приурочені дрібніші (до 0,8×1,5 км) тіла габро-анортозитів, габро-норитів, норитів та монцонітів. Водночас згадується [11], що від анортозитів до габро-анортозитів і габро-норитів наявні поступові переходи. Відносно вертикального співвідношення основних порід в Новомиргородському масиві простежувалися елементи вертикального розшарування, за якого грубозернисті анортозити здебільшого у придонних і нижніх частинах, тоді як габро-анортозити, габро-норити — в апікальних (В.П. Брянский, 1986) [5]. За даними К.І. Свешнікова [22], верхня частина масивів представлена анортозитами, тоді як нижня — розшарованою серією від анортозитів до ультрамафітів.

* Брянский В.П. Отчет по глубинному геологическому картированию м-ба 1 : 200 000 южной части Корсунь-Новомиргородского плутона территории листов М-36-XXVI, XXVII, XXXII, XXXIII, М-36-111-А, Б, В, Г; 112-А, Б, В, Г; 113-А, В; 123-А, Б; 124-А, Б; 125-А за 1981—1986 гг. Киев, 1986.

Рис. 2. Класифікаційна діаграма En — Wo — Fs для піроксенів: *a* — піроксени із головних типів порід Коростенського (за даними: 1 — [16], (Великославинський, 1978); 2 — [18], 3 — [12]) та Корсунь-Новомиргородського (за даними: 4 — [11]; 5 — [16], (Великославинський, 1978); 6 — [12]) плутонів; *b* — піроксени із Fe-Ti-P родовищ і рудопроявів Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів: Носачівське (1); Стремигородське (2), Федорівське (3), Пенізевичі (4), Давидківське (5), Кропивенське (6); *c* — піроксени Південно-Кальчицького масиву (1), Салмінського (2) та Ризького (3) плутонів. TGSL — поля піроксенів із Fe-Ti-P зарубіжних родовищ (Телнес, Грейдер, Сувалки, Лабривіль, Сант-Урбейн) [36, 43]

Fig. 2. Classification En — Wo — Fs diagram for pyroxenes: *a* — pyroxenes from the main types of rocks of Korosten (according to: 1 — [16], (Velykoslavynsky, 1978); 2 — [18]; 3 — [12]) and Korsun'-Novomyrhorod (according to: 4 — [11]; 5 — [16], (Velykoslavynsky, 1978), 6 — [12]) plutons; *b* — pyroxenes from Fe-Ti-P deposits and ore occurrences of Korosten and Korsun'-Novomyrhorod plutons: Nosachiv (1); Stremyhorod (2), Fedorivka (3), Penyzevychy (4), Davydky (5), Kropyvenske (6); *c* — pyroxenes of the South-Kalchytysya massif (1), Salminsky (2) and Riga (3) plutons. TGSL — pyroxene fields from Fe-Ti-P foreign deposits (Telnes, Grader, Suwalki, Labrville, St. Urbain) [36, 43]



Досить рідко трапляються породи перидотитового (норито-перидотити, польвошпатові піроксеніти) складу та олівінові різновиди основних порід — олівінові норити і троктоліти [11, 18], норито-троктоліти [13]. Меланократові габроїди, які мають підпорядковане значення, названі їхніми дослідниками, на нашу думку, не зовсім коректно перидотитами або піроксенітами [11]. Так, згадуваний раніше [11] польвошпатовий (без ортопіроксену) піроксеніт (20 % плагіоклазу, 50,3 % моноклінного піроксену), власне є меланократовим рудним габро. Такі рудні породи в КНП трапляються досить рідко внаслідок пониженого вмісту кремнезему та підвищеного TiO_2 і FeO_{tot} (модальний магнетит + ільменіт >10 %), часто мають вміст SiO_2 на рівні ультраосновних порід (аналогі закордонних *OAGN* (oxide—apatite—gabbro-norites)). Наразі аналогі *OAGN* відомі лише у Носачівському родовищі, що розташований у межах Носачівського масиву

[3, 13]. За результатами геологорозвідувальних робіт (дані ДП "Центрукргеологія"), згадуються й інші рудопрояви збагачених ільменітом та апатитом основних порід: Аврамівське, Канізьке, Новомиргородське, Покровське, Костянтинівське, які розташовані в межах Новомиргородського габро-анортозитового масиву, про них коротко розглянуто в роботі [21]. Головним рудним мінералом в рудах Носачівського родовища є ільменіт (до 30—40 %) за відсутності первинного магнетиту та підпорядкованого вмісту апатиту, цим вони суттєво відмінні від більшості титаномagnetит-ільменітових руд, пов'язаних із олівіновими габро та троктолітами Коростенського плутону та інших проявів АРГ комплексів світу. Через підвищений або високий вміст апатиту та збагачення несумісними елементами, вважається, що *OAGN* можуть представляти пізню, високодиференційовану порцію магми, що утворюється в процесі еволюції анортозитів. Як підтверджен-

Таблиця 1. Хімічний склад (мас. %) калішатових і біотитових габродів, монзонітів, сієнітів та гранітів Корсунь-Новомиргородського плутону
 Table 1. Composition (wt. %) of K-feldspar and biotite gabbroids, monzonites, syenites and granites of Korsun'-Novomyrhorod pluton

Компонент	Номер																							
	Зразок																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	42,55	50,78	53,87	59,34	53,13	39,03	51,97	52,31	47,30	53,68	60,99	60,14	56,57	57,30	58,95	58,16	58,73	55,02	60,00	59,27	59,56	69,14	72,22	71,3
TiO ₂	2,18	1,47	2,64	2,50	1,56	3,29	3,80	3,51	1,27	2,14	0,89	1,55	1,71	1,29	2,46	1,65	1,60	2,09	1,43	1,61	0,57	0,42	0,31	0,7
Al ₂ O ₃	14,14	20,69	14,17	14,26	14,50	7,75	14,90	12,20	15,64	11,60	16,64	12,33	14,10	14,88	14,09	14,03	12,98	13,75	14,24	12,83	14,99	14,2	12,86	11,9
Fe ₂ O ₃	5,08	1,68	2,56	1,52	2,21	1,73	—	0,41	2,47	2,46	0,21	3,74	2,04	2,52	3,59	2,15	2,63	2,14	0,17	0,12	1,44	0,21	0,19	2,62
FeO	10,01	7,44	9,94	8,64	13,84	34,32	12,22	14,05	17,40	12,99	6,44	7,92	9,72	9,01	7,06	10,32	9,27	10,67	9,82	12,24	7,76	4,43	4,15	1,58
MnO	0,22	0,17	0,20	—	0,21	0,52	0,25	0,18	0,27	0,19	0,08	0,23	0,05	0,10	0,20	0,27	0,15	0,17	0,10	0,15	0,17	0,07	0,02	0,08
MgO	8,01	3,74	2,24	1,06	1,92	2,65	3,67	3,10	1,47	2,35	1,83	1,20	2,24	1,60	0,96	1,30	1,40	3,13	0,49	1,08	0,06	0,5	0,43	0,48
CaO	7,34	6,45	5,26	4,17	4,31	6,72	5,02	5,23	6,97	5,72	2,58	3,92	4,05	4,30	3,89	4,62	4,06	6,02	3,30	3,86	2,60	1,66	1,05	1,12
Na ₂ O	2,40	4,00	2,90	3,08	2,70	1,9	2,64	4,00	2,39	2,82	3,57	3,62	2,87	2,85	3,50	2,38	3,04	3,26	4,56	3,30	5,01	2,78	2,1	1,82
K ₂ O	3,26	2,30	2,34	3,31	3,25	0,81	3,38	3,00	2,51	3,25	3,72	3,78	3,34	3,04	3,12	3,21	3,63	2,52	5,02	4,10	5,71	4,8	4,98	6,42
P ₂ O ₅	0,56	0,30	0,71	—	0,74	0,67	—	0,76	1,09	1,09	0,24	0,51	0,78	0,38	0,33	0,56	0,53	0,74	0,22	0,40	0,06	0,18	0,02	0,03
S	0,05	0,10	0,02	—	0,15	0,15	—	0,09	0,08	0,14	0,08	0,10	0,05	0,06	0,02	0,12	0,31	0,13	0,02	0,05	0,01	0,05	0,07	0,02
H ₂ O ⁻	—	—	0,39	0,41	0,04	—	0,29	—	0,04	0,08	0,21	—	0,27	1,24	0,22	0,09	0,17	0,12	0,13	0,18	—	0,04	0,08	0,26
LOI	3,74	0,98	2,32	—	1,16	0,74	1,34	1,07	0,66	0,79	2,11	0,85	2,00	1,74	1,27	0,95	1,32	0,44	0,89	0,57	0,95	0,95	1,06	1,36
Total	99,54	100,1	99,56	98,29	99,72	100,28	99,48	99,91	99,56	99,30	99,55	99,89	99,79	100,31	99,66	99,87	99,82	100,20	100,39	99,76	98,90	99,7	99,5	99,69
Na ₂ O+K ₂ O	5,66	6,30	5,24	6,39	5,95	2,71	6,02	7,00	4,90	6,07	7,29	7,40	6,21	5,89	6,62	5,59	6,67	5,78	9,58	7,40	10,77	7,58	7,08	8,24
Fe/(Fe+Mg)	0,51	0,57	0,75	0,84	0,82	0,88	0,65	0,72	0,88	0,78	0,67	0,84	0,74	0,80	0,86	0,84	0,82	0,69	0,92	0,87	0,99	0,84	0,85	0,82
Qu	—	—	10,85	14,95	5,45	—	1,22	—	—	6,46	14,16	13,98	11,49	13,27	16,04	15,51	13,92	6,46	2,42	8,48	—	27,92	35,56	33,77
An	18,98	30,30	19,34	15,64	16,80	10,27	19,24	6,55	24,82	9,54	11,55	6,29	15,38	19,35	13,77	18,34	11,24	15,50	3,58	8,17	1,58	7,17	5,16	5,44
Alb	10,01	34,15	25,34	26,63	23,19	15,01	22,83	34,24	20,46	24,24	31,06	30,93	24,90	24,78	30,17	20,39	26,16	27,68	38,83	28,20	43,29	23,90	18,06	15,70
Ort	20,11	13,71	14,28	19,98	19,49	4,81	20,41	17,94	15,00	19,51	22,60	22,55	20,24	18,46	18,78	19,21	21,82	14,95	29,85	24,47	34,46	28,82	29,91	38,69
Di	8,37	—	0,82	1,06	—	1,94	2,03	3,87	0,34	2,77	—	2,34	—	—	0,96	0,20	1,24	3,11	0,83	1,00	0,13	—	—	0,02
Hed	3,98	—	1,56	3,68	—	14,56	3,22	8,66	2,25	7,57	—	6,22	—	0,01	2,19	0,80	3,68	5,02	9,26	6,46	9,82	—	—	—
En	—	1,27	5,38	2,20	4,85	—	8,40	3,71	2,34	4,66	4,69	1,93	5,72	4,09	1,99	3,18	2,97	6,38	0,84	2,25	0,08	—	—	—
Fs	—	1,35	11,67	8,75	21,41	—	15,28	9,53	17,99	14,62	10,45	5,90	13,67	12,73	5,22	14,46	10,09	11,81	10,85	16,66	6,49	1,27	1,09	1,21
Fo	11,88	5,70	—	—	—	4,02	—	1,61	0,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	7,41	6,96	0,00
Fa	7,14	6,71	—	—	—	38,10	—	4,57	7,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,76	—	—	—
Ne	6,06	—	—	—	—	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Компонент	Номер																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
	Зразок																								
	212/ 329,6	212/ 479	317/2	48	XIII	201/ 505-506	51	201/ 196-197	43	44	220/ 340	222/ 40,4	312/ 6-1	312/ 6-2	312/9	52	XIV	303	201/ 120,5	228/ 809	158/ 860	213/ 130,5	216/ 270	312-2	
<i>Ap</i>	1,35	0,70	1,70	—	1,74	1,56	—	1,78	2,55	2,57	0,57	1,19	1,85	0,90	0,78	1,31	1,25	1,72	0,51	0,94	0,14	—	—	—	—
<i>Pyr</i>	0,11	0,21	0,04	—	0,32	0,32	—	0,19	0,17	0,30	0,17	0,21	0,11	0,13	0,04	0,26	0,67	0,28	0,04	0,11	—	—	—	—	—
<i>Ilm</i>	4,32	2,82	5,18	4,85	3,01	6,28	7,38	6,74	2,44	4,13	1,74	2,97	3,33	2,52	4,76	3,17	3,09	3,98	2,73	3,09	1,10	0,42	0,05	0,07	0,07
<i>Cor</i>	—	0,62	—	—	0,48	—	—	—	—	—	2,70	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,15	0,04	0,04
<i>Mt</i>	7,69	2,46	3,83	2,25	3,25	2,52	—	0,60	3,62	3,62	0,31	5,47	3,03	3,75	5,30	3,16	3,88	3,11	0,25	0,18	2,13	0,81	0,60	1,74*	1,74*

Пр и т к а. * Из них 0,38 тематитового компоненту: 1 — смугасте дрібнозернисте біотит-піроксенове габро (біотиту до 20—25%), Межиріченський масив, св. 212, гл. 329,6 м; 2 — біотитовий норито-анортосит, там само, св. 212, гл. 479 м; 3 — перехідна порода від калішпатового габро-нориту до кварцового монзоніту, Хлїстунівський кар'єр; 4 — амфіболівий монзоніт, (норито-сієніт, за [11]), переважно порода в Хлїстунівському кар'єрі; 5 — калішпатовий габро-норит (габро-монзоніт, за [11]), середне з 3 ан.; 6 — габротроктоліт з високозалізним олив'яном і КПШ, Городищенський масив, св. 201, гл. 505—506 м; 7 — калішпатовий габро-норит, (габро-діабаз, за [11]), закінчений кар'єр в с. Смілянка; 8 — ортоклазовий габро-норит, ділянками з біотитом і бурувато-зеленим амфіболом, Городищенський масив, св. 201, гл. 196—197 м; 9, 10 — калішпатові габроїди (габро-монзоніти, за [11]), Новомиргородський масив: с. Кам'янка (ан. 9), кар'єр с. Коробино (ан. 10); 11 — монзоніт, Смілянський масив, 2,2 км на південний захід від ст. Володимирівка, св. 220, гл. 340 м; 12 — лайка монзоніту, Смілянський масив, св. 220, гл. 40,4; 13, 14 — лайка кварцового монзоніту, ендоконтактова (ан. 13) і центральна (ан. 14) частини, В'язівський кар'єр, Городищенський масив; 15 — лайка кварцового монзоніту, там само; 16 — лайка кварцового монзоніту (діабазовий порфірит, за [11]), закінчений кар'єр в с. Смілянка; 17 — кварцовий монзоніт (середнє із 6 ан.) [11]; 18 — діабазовий порфірит (кварц монзонітового складу), Коростенський плутон [16]; 19 — сієніт, Городищенський масив, св. 201, гл. 120,5 м; 20, 21 — фаяліт-геденбергітові сієніти, Великоківський масив, св. 809, гл. 270 м (ан. 20), св. 860, гл. 99—101 м (ан. 21); 22 — граніт амфібол-фаялітовий в приконтактовій частині з анортоситом; 23 — граніт амфібол-біотитовий середньо-дрібнозернистий серед габро-анортоситів, Городищенський масив, св. 216, гл. 270 м; 24 — жила граніту серед монзонітів, В'язівський кар'єр. Аналізи виконано в хімічній лабораторії ІГМР НАН України, ан. 22 — *Acme Analytical Laboratories*, Ванкувер, Канада (FeO визначено в хімічній лабораторії ІГМР НАН України).

N o t e . * From them 0.38 of a hematite component: 1 — laminated fine-grained biotite-pyroxene gabbro (biotite up to 20–25%), Mezhyrichenskyi massif, h. 212, 329.6 m; 2 — biotite norite-anorthosite, the same place, h. 212, 479 m; 3 — transition from K-feldspar gabbro to quartz monzonite rock, Khlystunivsky quarry; 4 — amphibole monzonite (norite-syenite according to [11]), the predominant rock in Khlystunivsky quarry; 5 — K-feldspar gabbro (gabbro-monzonite according to [11]), average from 3 samples; 6 — gabbrotroctolite with high-Fe olivine and Fsp, Horodyshche massif, h. 201, 505–506 m; 7 — K-feldspar gabbro (gabbro-diorite according to [11]), abandoned quarry in Smilyanka village; 8 — orthoclase gabbro with biotite and brownish-green amphibole, Horodyshche massif, h. 201, 196–197 m; 9, 10 — K-feldspar gabbro (gabbro-monzonite according to [11]), Novomyrhorod massif: Kamyanka village (an. 9), quarry in Korobchyn village (an. 10); 11 — monzonite, Smilyansky massif, 2.2 km to southwest from Volodymyrivka station, h. 220, 340 m; 12 — dyke of monzonite, Smilyansky massif, h. 220, 40.4; 13, 14 — dykes of monzonite, endocontact (an. 13) and central (an. 14) part, V'yazivsky quarry, Horodyshche massif; 15 — dyke of quartz monzonite (diabase porphyrite according to [11]), abandoned quarry in Smilyanka village; 17 — quartz monzonite (average of 6 samples) [11]; 18 — diabase porphyrite (quartz of monzonite composition), Korosten pluton [16]; 19 — syenite, Horodyshche massif, h. 201, 120.5 m; 20, 21 — fayalite-hedenbergite syenites, Velykivskyi massif, h. 809, 270 m (an. 20), h. 860, 99–101 m (an. 21); 22 — granite amphibole-biotite in the contact part with anorthosite; 23 — medium- to fine-grained amphibole-biotite granite among gabbro-anorthosites, V'yazivsky quarry; 24 — vein of granite among monzonites, ibid. Analyses were made in the Chemical Laboratory of the IGMOF of the NAS of Ukraine, an. 22 — Acme Analytical Laboratories, Vancouver, Canada (FeO determined in the Chemical Laboratory of the IGMOF of the NAS of Ukraine).

ня такого припущення може свідчити тенденція до пониження основності плагіоклазу та зростання залізистості піроксену й олівіну від анортозитів до габро-норитів, що прослідковано на прикладі Новомиргородського масиву [5]. Проте збагаченість таких порід на TiO_2 , FeO_{tot} , MgO , CaO , P_2O_5 та низький вміст SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O і K_2O , на наш погляд, краще узгоджуються із гравітаційною акумуляцією фемічних та рудних (ільменіт, апатит) мінералів.

Окрім рудних різновидів основних порід, в нижній частині глибокої свердловини (св. 201) із центральної частини плутону виявлено найбільш залізисті (FeO до 34 %) із низьким вмістом MgO габроїди (безрудні габротроктоліти) (табл. 1, ан. 6). В останніх фаяліт (асоціює з кварцом) є ксеноморфним мінералом стосовно високозалізистого клінопіроксену (містить включення останнього). Тоді як у верхній частині розрізу цієї свердловини спостерігалися габроїди із фрагментами діабазової структури, ознаки якої зникають з глибиною. Хоча така особливість спостерігається лише в одній свердловині, проте може вказувати на ознаки вертикального розшарування анортозитових масивів у КНП та приуроченість високозалізистих (безрудних / малорудних) основних порід до їхніх нижніх частин.

У крайовій частині Межиріченського масиву нами виявлено нестандартні для таких масивів породи — збагачені біотитом габро-норити і, відповідно, з підвищеним вмістом K_2O та MgO (до 8 %) (табл. 1, ан. 1). Тільки в цих основних породах КНП зафіксовано первинний титаномagnetит. На відміну від деяких різновидів перидотитів, аналізи яких наведено в літературі, і котрі, ймовірно, мають кумулятивну природу, такі породи є наймагнезійнішими різновидами серед усіх відомих основних порід плутону. Можливо, що такі високомагнезійні породи кристалізувалися із найменш диференційованого магматичного розплаву, подібного до того, з якого кристалізувалася вся серія основних і середніх порід. Характерною структурно-текстурною особливістю цих габроїдів є такі: макроскопічно вони мають гнейсоподібний вигляд, складаються з основної дрібнозернистої піроксен-біотит-плагіоклазової маси і більших порфіроподібних виділень плагіоклазу. Кількісні співвідношення основної маси та порфіроподібних виділень плагіоклазу досить мінливі та склад порід варіює від габро-норитів до габронорито-анортозитів.

Особливістю основних порід КНП є значне переважання норитів, на відміну від Коростенського плутону, за підпорядкованого поширення власне габро. Про таку особливість плутону свідчать як доступні в літературі аналізи піроксенів [11, 12, 16], представлені виключно ортопіроксенами (рис. 2), тоді як клінопіроксен трапляється лише як вrostки (структури розпаду) в ортопіроксеновій матриці [12]. Різько підпорядкована (до 5 %) роль клінопіроксену, відносно ортопіроксену, спостерігалася нами і в *OAGN* Носачівського родовища [13].

Специфічними петрохімічними та мінералогічними особливостями основних порід КНП (рудних і безрудних габроїдів, включаючи анортозити) є відсутність первинного магнетиту та підвищена, або висока (порівняно із однойменними породами інших АРГП) залізистість фемічних мінералів. На діаграмі (рис. 2) орто- та клінопіроксени із основних порід КНП розташовуються в залізистій області та зміщені у праву частину діаграми відносно піроксенів інших АРГП, зокрема і Коростенського. Найбільш магнезійний ортопіроксен (24,35 % MgO) виявлено в ксеноліті меланократового ультрамафіту (ортопіроксен, олівін, плагіоклаз, акцесорний чевкініт) в габро-норитах Носачівського родовища [13], що за особливостями хімічного складу подібний до мегакристалів ортопіроксену із анортозитів Коростенського та інших АРГП. Хоча в габроїдах Носачівського родовища всі проаналізовані піроксени більш залізисті (рис. 2), порівняно із згаданими вище мегакристами. У роботі [12] згадується ще магнезійніший ортопіроксен (41 % MgO), але аналіз цього мінералу задовільно не розраховується на кристалохімічну формулу.

На низьку f_{O_2} під час кристалізації основних порід плутону вказує відсутність магнетиту у габроїдах (первинний рудний мінерал яких представлений ільменітом). Таке припущення підтверджується і специфічним характером розподілу *REE* в апатитах. Можливо, що видовжена в субмеридіональному напрямку форма КНП також зумовлена глибшим ерозійним зрізом (здебільшого малоеродовані анортозит-рапаківігранітні плутони мають округлу форму) та приуроченістю його до субмеридіонального глибинного (Кіровоградського) розлому.

Серед деяких сірих ("типових") анортозитів Носачівського родовища та й на інших ділянках (св. 213) плутону відомі лейкократові

Таблиця 2. Хімічний склад подібних до ранніх (древніх) анортозитів Корсунь-Новомиргородського плутону, що залягають як ксеноліти в сірих анортозитах
 Table 2. Composition of earliest (ancient or "white") anorthosite xenoliths in Korsun'-Novomyrhorod pluton among more typical ("gray") anorthosites

Компонент	Номер										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Зразок										
	213/ 254-256,9	213/ 258,5-260	213/ 199,5-200	1602/ 100,2	1602/ 120,0	1702/ 174,6					
SiO ₂	53,21	52,62	53,07	53,70	53,40	53,07	54,86	55,13	53,56	54,43	54,92
TiO ₂	0,25	0,41	0,42	0,13	0,43	1,24	0,06	0,24	0,29	0,15	0,13
Al ₂ O ₃	27,65	27,14	27,34	27,61	26,31	23,94	24,84	24,45	26,19	25,07	26,36
Fe ₂ O ₃	0,63	0,14	0,36	1,01	0,42	0,06	0,42	0,58	1,35	1,97	0,19
FeO	1,43	2,50	2,15	1,00	2,86	2,74	1,28	1,50	0,71	—	0,89
MnO	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	—	0,03	0,03	0,05	0,02
MgO	0,70	1,65	1,04	1,00	0,92	0,10	0,21	0,58	0,32	2,77	1,07
CaO	8,60	8,10	8,23	9,77	9,98	9,88	9,80	8,74	8,61	9,47	9,28
Na ₂ O	4,68	4,60	4,75	4,42	3,95	5,88	4,80	5,22	4,65	4,14	5,13
K ₂ O	1,00	0,85	1,05	0,63	0,65	1,49	1,01	1,51	0,88	0,63	0,90
P ₂ O ₅	0,08	0,07	0,09	0,02	0,13	0,13	0,04	0,06	0,13	0,03	0,06
S _{tot}	0,04	0,06	0,06	0,03	0,02	0,01	—	—	—	—	—
H ₂ O	0,18	0,16	0,14	0,03	0,05	0,20	0,16	—	0,35	—	—
LOI	1,45	1,93	1,48	0,51	1,10	0,86	—	—	2,46	—	—
Total	99,89	100,24	100,19	99,38	100,25	99,64	99,45	98,04	99,53	98,71	98,95
Fe/(Fe + Mg)	0,62	0,47	0,57	0,52	0,66	0,94	0,82	0,66	0,77	0,26	0,36
An*	55,10	55,20	54,10	57,50	59,50	39,50	50,10	45,30	53,50	56,30	50,10
<i>Нормативний склад, CIPW</i>											
Qu	2,21	1,33	1,19	2,88	3,65	—	2,17	—	4,74	3,65	—
An	42,88	40,47	40,82	48,66	49,11	35,02	44,44	39,60	43,28	47,40	46,13
Alb	40,29	39,65	40,77	37,65	33,73	36,74	41,73	45,05	40,68	35,49	43,87
Ort	6,01	5,12	6,29	3,75	3,88	8,93	6,13	9,10	5,38	3,77	5,38
Di	—	—	—	—	—	0,55	1,08	1,63	—	—	—
Hed	—	—	—	—	—	5,70	3,44	1,90	—	—	—
En	1,77	4,19	2,63	2,51	2,31	—	0,04	0,01	0,82	6,99	2,04
Fs	1,66	3,78	2,93	0,77	4,27	—	0,13	0,01	—	—	0,99
Fo	—	—	—	—	—	—	—	0,50	—	—	0,46
Fa	—	—	—	—	—	—	—	0,74	—	—	0,25
Ne	—	—	—	—	—	7,44	—	—	—	—	—
Ap	0,19	0,17	0,21	0,05	0,30	0,31	0,10	0,14	0,31	0,07	0,14
Wol	—	—	—	—	—	2,82	—	—	—	—	—
Cor	3,48	4,17	3,69	1,95	1,29	—	—	—	2,32	0,44	0,22
Py	0,09	0,13	0,13	0,06	0,02	0,02	—	—	—	—	—
Il	0,48	0,79	0,81	0,25	0,82	2,39	0,12	0,46	0,57	0,11	0,25
Ru	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	—
Mt	0,93	0,21	0,53	1,47	0,61	0,09	0,63	0,86	1,60	—	0,28
Hem	—	—	—	—	—	—	—	—	0,29	2,00	—

Примітка. An* — розрахований номер плагіоклазу. 1—3 — білий анортозит значної потужності (понад 50 м за ядром) на південний-захід від с. Носачів, св. 213, гл. 254—256,9 м (ан. 1), гл. 258,5—260 м (ан. 2), 199,5—200 м (ан. 3); 4, 5 — світло-сірі лейкократові анортозити серед габро-анортозитів, Носачівське родовище, св. 1602 гл. 100,2 м (ан. 4), св. 1602 гл. 120 м (ан. 5); 6 — андезиніт, там само, св. 1702 гл. 174,6 м; 7 — лейкократовий анортозит (кварцовий андезиніт, [24]), там само; 8 — білий анортозит, ксеноліт в сірих анортозитах, кар'єр в с. Кам'янка, Новомиргородський масив [28]; 9 — анортозит з того ж кар'єру [11]; 10 — ксеноліт древнього анортозиту з мегакристами високоглиноземистих ортопіроксенів, Коростенський плутон, кар'єр в с. Гранітне [17]; 11 — ранні анортозити Коростенського плутону, середнє із 10 ан. [17].

Note. An* — calculated number of plagioclase. 1-3 — white anorthosite of considerable thickness (more than 50 m by core) to southwest of Nosachiv village, bh. 213, 254-256.9 m (an. 1), 258.5-260 m (an. 2), 199.5-200 m (an. 3); 4, 5 — light gray leucocratic anorthosites among gabbro-anorthosites, Nosachiv deposit, bh. 1602, 100.2 m (an. 4), bh. 1602, 120 m (an. 5); 6 — andesinite, the same place, bh. 1702, 174.6 m; 7 — leucocratic anorthosite (quartz andesinite [24]), the same place; 8 — white anorthosite, xenolite in gray anorthosite, quarry in Kamyanka village, Novomyrhorod massif [28]; 9 — anorthosite in the same quarry [11]; 10 — xenolith of ancient anorthosite with megacrysts of high-Al orthopyroxene, Korosten pluton, quarry in the Granite village [17]; 11 — average (10 samples) composition of early anorthosites of Korosten pluton [17].

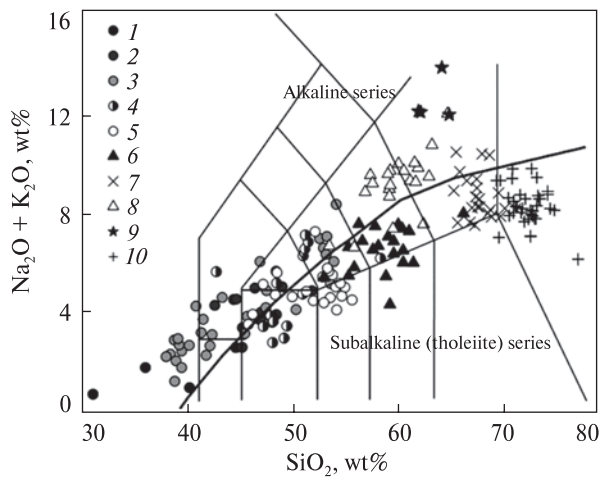


Рис. 3. Головні типи порід Корсунь-Новомиргородського плутону на класифікаційній діаграмі SiO_2 — $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Товста суцільна лінія відображає межу між сублужними (толеїтовими) та лужними серіями порід (Irvine, Baragar, 1971): 1 — ультраосновні породи; 2, 3 — норити та габро-норити; 4 — габро-анортозити; 5 — анортозити; 6 — монзоніти і кварцові монзоніти; 7 — сієніти і кварцові сієніти; 8 — сієніти фаяліт-геденбергітові (великовисківські); 9 — лужні сієніти; 10 — граніти рапаківи. Діаграма побудована за даними [8, 11, 15] із доповненнями авторів.

Fig. 3. The main types of rocks of Korsun'-Novomyrhorod plutons on the classification diagram SiO_2 — $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. A thick solid line reflects the boundary between subalkaline (tholeiitic) and alkaline series (Irvine, Baragar, 1971): 1 — ultrabasic rocks; 2, 3 — norites and gabbro-norites; 4 — gabbro-anorthosites; 5 — anorthosites; 6 — monzonites and quartz monzonites; 7 — syenites and quartz syenites; 8 — fayalite-hedenbergite syenites (Velykovyskiy complex); 9 — alkaline syenites; 10 — rapakivi granites. The diagram is based on data from [8, 11, 15] with some author's additions

світло-сірі (навіть білі) різновиди, які за хімічним складом аналогічні раннім анортозитам, що спостерігаються як ксеноліти в "типових" анортозитах (табл. 2) [13]. Такі анортозити характеризуються низьким вмістом Ti, Fe і Mg та основними плагіоклазами (An_{50-59}), хоча серед них виділялися андезинові різновиди (андезиніти) [24]. На жаль, в цих лейкократових різновидах не вдалося (через відсутність, або вкрай низький вміст) визначити хімічний склад піроксенів. Лише в анортозитах кар'єру с. Кам'янка, які подібні до ранніх (білих) анортозитів і утворюють ксенолітоподібні включення в темних (сірих) анортозитах, піроксени виявилися досить залістими (піжоніт, субкальцієвий авгіт, гіперстен) [2], тобто відмінні від піроксенів ранніх анортозитів та анортозитових порід головних фаз Коростенського плутону

[17, 19]. Подібність, за високою залістістю, піроксенів КНП і Салмінського плутонів зумовлено, можливо, глибоким ерозійним зрізом останнього. В Салмінському плутоні наявні геденбергітові скарни (Підкяртанське родовище), в яких такий же високозалістий піроксен, як і в габроїдах плутону.

Опубліковані раніше [11] аналізи ортопіроксенів із основних порід КНП подібні до ортопіроксенів рудних габро-норитів Носачівського родовища (рис. 2). Більш залісті ортопіроксени (евліт), з ексклюційними включеннями високозалістих клінопіроксенів (феросаліт, геденбергіт, залістий авгіт), виявлено в анортозитах і норитах Городищенського та Межириченського масивів [12]. Тобто, авторські та літературні аналізи ортопіроксенів із різних типів основних порід КНП свідчать, що вони є більш залістими, порівняно з ортопіроксенами однотипних порід інших АРГП. Дослідження [3] можуть вказувати і про значно ширший діапазон коливань складу (судячи з наведеної формули $\text{Wo}_{1-3}\text{En}_{42-7}\text{Fs}_{31-52}$) ортопіроксенів Носачівського родовища. Слід зауважити, що в деяких габроїдах плагіоклаз також має низьку основність і представлений олігоклазом (табл. 1), тобто такі породи дещо подібні до олігоклазових базальтів (муджієритів).

Водночас, у КНП не виявлено різновидів рудних основних порід, збагачених апатитом, характерних, наприклад, для Коростенського плутону (Стремигородське, Федорівське, Кропивенське, Давидківський масив), в яких наявний лише клінопіроксен діопсид-салітового складу з підвищеним вмістом титану (титанавгіт).

Особливістю хімічного складу значної частини основних порід КНП є підвищений або й високий вміст K_2O (табл. 1, рис. 3), що обумовлює їхнє потрапляння в лужну область на TAS діаграмі. Тобто їх варто відносити до калішпатових габроїдів (раніше їх називали монцогабро). Менший вміст K_2O спостерігається у рудних габро-норитах, троктолітах і анортозитах, хоча і в останніх також спостерігається підвищений вміст K_2O (табл. 1) (наявний інтерстиційний калішпат або антипертитові вrostки в плагіоклазі).

Загалом еволюція вмісту головних петрогенних елементів у головних типах порід плутону демонструє чітко проявлений лінійний тренд: багаті на фемічні мінерали породи та багаті плагіоклазом члени основної серії розташову-

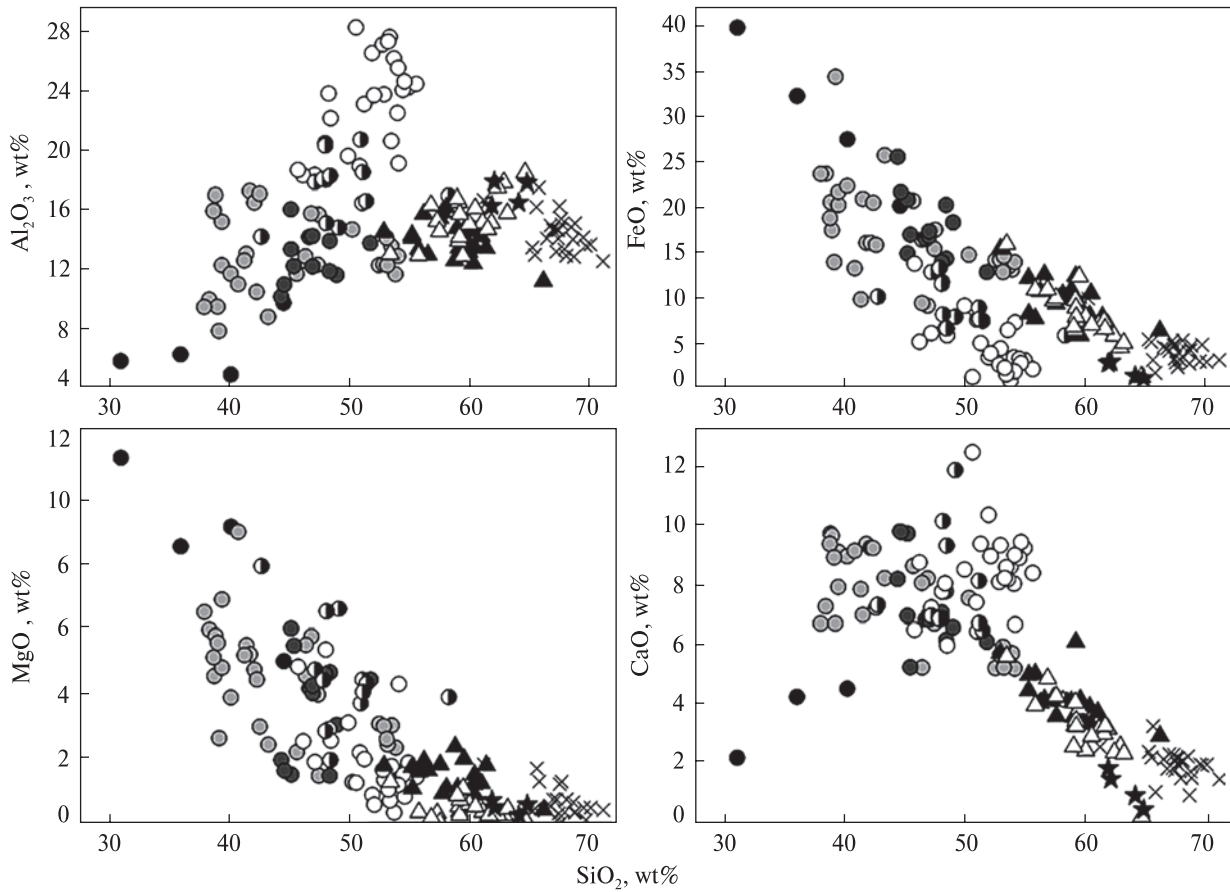


Рис. 4. Особливості розподілу деяких петрогенних елементів у основних і середніх породах КНП. Умовні позначення див. на рис. 3. Діаграма побудована за даними [8, 11, 15] із доповненнями авторів

Fig. 4. Features of some elements distribution in the basic and middle rocks of KNP. Symbols see in Fig. 3. The diagram is based on data from [8, 11, 15] with some author's additions

ються на двох кінцях цього тренду, перехідні за вмістом цих мінералів породи займають проміжну позицію (рис. 4).

Відзначимо також відсутність (принаймні достовірно не з'ясовано) дайкових аналогів типових габроїдів нормального ряду, які характерні для Коростенського плутону, а породи, які за вмістом SiO_2 можна віднести до основних, як вже згадувалося вище, характеризуються високим вмістом K_2O . Поширенішими є, хоча і не в значній кількості, дайки та штокоподібні тіла порід монцоніт-сієнітової серії. Хімічний склад дайкових порід, які макроскопічно подібні до габроїдів (великі вкрапленики плагіоклазу в темній основній масі), свідчить, що такі породи за вмістом SiO_2 , Na_2O і K_2O ближче до монцонітів (т. зв. монцогабро), ніж до типових основних порід нормального або сублужного рядів (табл. 1).

Породи середнього складу. Як це характерно для більшості АРГП, монцодіоритові та монцонітові породи мають підпорядковане від-

носно основних порід поширення. Водночас, в межах КНП породи монцонітової серії є досить розповсюдженими, утворюючи невеликі дайкові тіла або інтрузії. Раніше вже висловлювалася гіпотеза, що за значним поширенням порід монцоніт-сієнітової серії (сієнітовий тренд еволюції) та високою залізистістю фермічних мінералів у основних породах, КНП подібний до Південно-Кальчицького масиву в Приазов'ї [15]. Схожість трендів еволюції цих великих інтрузивних тіл проявляється у подібних часових інтервалах формування, біомодальності асоціювальних порід, чітко проявленому залізистому тренді еволюції від основних до порід середнього складу. Окрім того, як в КНП, так і Південно-Кальчицькому масиві відомі андезинові анортозити (андезиніти) та фаяліт-геденбергітові сієніти, які в останньому вміщують REE-Zr-руди Азовського родовища, а в південній частині КНП складають Велико-висківський масив з підвищеними концентраціями цих елементів.

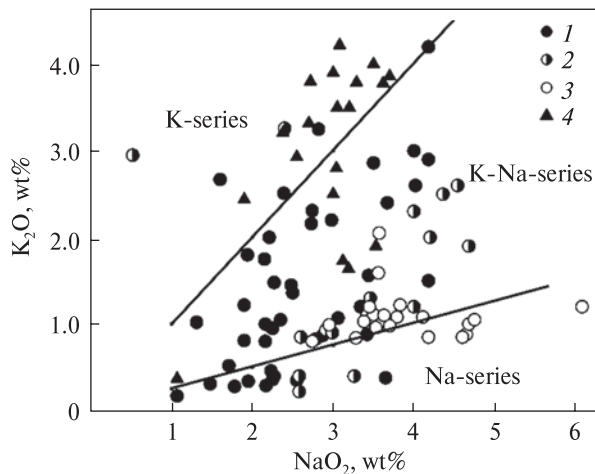


Рис. 5. Співвідношення Na_2O і K_2O в основних і середніх (монзоніти) породах КНП: 1 — норити; 2 — габро-анортозити; 3 — анортозити; 4 — монзоніти

Fig. 5. The ratio of Na_2O and K_2O in the basic rocks and monzonites of KNP: 1 — norites; 2 — gabbro-anorthozites; 3 — anorthosites; 4 — monzonites

Згідно з сучасними даними, породи середнього складу найпоширеніші у південній частині плутону та просторово приурочені до окраїн габро-анортозитових масивів, переважно Новомиргородського та Канизького, де площа поширення монзонітів і сієнітів є не меншою, ніж норитів, габро-норитів і троктолітів, або принаймні, об'єм цих порід приблизно однаковий. У центральній частині плутону (Носачівський та Городищенський масиви) площа їхнього поширення значно зменшується, як і менш виразно проявлена їхня приуроченість до периферійних частин (рис. 1). У центральних габро-анортозитових масивах породи монзонітового складу картуються як окремі тіла (до $1,5 \times 2$ км) і на контакт з гранітами рапаківі, і в центральних їхніх частинах (Городищенський масив). У крайній північній частині плутону (Межиріченський масив) [4], породи такого складу окремо не виділялися, проте згадувалися як невеликі за потужністю тіла у свердловинах із крайових частин масиву. Як вже згадувалося, серед інтрузивних порід плутону сієніти є наймолодше (1735 Ма) за результатами датування, навіть порівняно з монзонітами (1748 Ма, за [28]), що збігається із раннішими геохронологічними даними (В.П. Брянский, 1986).

Монзонітова серія унаслідок значних коливань вмісту головних мінералів, представлена габро-монзонітами, монзонітами та кварцовими монзонітами (табл. 1). Монзоніти най-

частіше трапляються як середньо- або великозернисті різновиди, в яких у приблизно однаковій кількості містяться калішпат (частіше ортоклаз-пертит) і плагіоклаз. Під час збільшення вмісту кварцу до 10–15 %, вони переходять у кварцові монзоніти. Фемічні мінерали представлені фаялітом, буруватим амфіболом (часто заміщує фаяліт), червонувато-коричневим біотитом, за незначного вмісту піроксену (моноклінного, відмічався й інвертований піжоніт). У монзонітах відмічався також [11] й ортопіроксен, який остаточно не діагностований. Якщо ортопіроксен і наявний в монзонітах, то він, очевидно, може мати тільки високзалістий (феросиліт) склад. Еуліт з'являється в основних породах КНП (анортозитах та норитах) [12]. Типові акцесорні та рудні мінерали представлені ільменітом, магнетитом? (ймовірно вторинний), апатитом і цирконом. Як впливає із короткого опису порід та їхнього хімічного складу, фемічні мінерали монзонітів доволі залісті.

За співвідношенням лугів і кремнезему, монзоніти потрапляють у область сублужних різновидів (рис. 3), продовжуючи лінію тренду еволюції сформовану основними породами плутону. Такі петрохімічні особливості вкотре можуть свідчити про їхню комагматичність. За вмістом лугів безкварцові та кварцові різновиди виявилися подібними, проте у перших вміст K_2O і Na_2O майже однаковий, а $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ близьке до 1, тоді як в других простежується незначне підвищення ролі калію. Подібний вміст та співвідношення лугів за пониженої ролі SiO_2 і підвищеної Fe і Ti, спостерігаються у калішпатових габро (монцогабро), хоча їх хімічний склад охарактеризований значно слабше. За співвідношенням K і Na, породи монзонітової серії здебільшого (окрім калішпатових габро) потрапляють в область К-серії (рис. 5). Залістість порід може змінюватися в досить широких (0,65–0,95) межах, водночас проглядається позитивна залежність між залістістю та вмістом лугів. За рідкісними винятками, усі представники серії належать до високзалістих різновидів, хоча як кварцові, так і їхні безкварцові різновиди мають практично однакові значення залістості. За величиною останнього, монзонітові породи є більш залістими відносно габро-анортозитів і анортозитів і подібні до габро-норитів.

Нерідко монзоніти просторово асоціюють із сієнітами, проте, за наявними у нас даними,

просторові взаємовідношення між основними і монцоніт-сієнітовими породами у керні досліджених нами свердловин частіше остаточно з'ясувати не вдається. Ширше сієніти представлені в зоні контакту КНП із гранітами новоукраїнського комплексу, де вони утворюють тіла розміром $1,5 \times 0,4$ – $2,5 \times 0,6$ км і більше, а також жили з середньою потужністю 1–1,5 м. Типові сієніти із сильно або із гранично залістими фемічними мінералами характерні для Великовисківського (Осикуватського) масиву (рис. 1, табл. 1). Порівняно з монцонітами, у сієнітах збільшується вміст калішпату (63–77 %) та понижується — плагіоклазу (8–15 %), кварцу — від 0 до 3 %. Із фемічних мінералів найпоширенішими є піроксен (до 15 %), олівін (до 10 %), амфібол (до 7 %) та біотит (до 10 %). Піроксен в них представлений лише геденбергітом в асоціації із фаялітом та високозалістим амфіболом (типу гастингситової рогової обманки). Акцесорні мінерали представлені цирконом, апатитом, флюоритом, монацитом, аланітом, чевкінітом та рудними мінералами (ільменіт, магнетит? і гематит).

На наш погляд, в КНП можна виділити три типи сієнітів: 1) майже виключно пов'язані із монцонітами (в центральній частині плутону); 2) сієніти Великовисківського (Осикуватського) масиву на південній окраїні (переважно серед порід плутону) і одна з дайок серед гранат-біотитових гранітів Новоукраїнського масиву; 3) лужні (егіринові) сієніти. Сієніти першого типу також характеризуються підвищеним вмістом згаданих елементів-домішок, але значно нижчим, ніж у великовисківських. Проте варто зазначити, що мінералогічні та геохімічні аспекти цих сієнітів вивчено значно слабше ніж основних порід. Зрештою монцоніти (з фаялітом) та фаяліт-геденбергітові сієніти подібні за високою залістистістю фемічних мінералів до фаялітових гранітів та граносієнітів групи рапаківі.

Кислі породи. Граніти є найпоширенішими породами плутону, проте детально у цій роботі не розглядаються, позаяк в них поки що не виявлено якихось специфічних особливостей хімічного та мінерального складу, за якими вони суттєво могли б бути відмінним від гранітів рапаківі з інших АРГП, зокрема і Коростенського. Окрім того, ці породи в петрологічному і геохімічному плані вивчено слабше, порівняно із розглянутими вище породами основного і середнього складу.

Серед кислих порід плутону виділяється значна кількість різновидів (до 7) гранітів групи рапаківі (граніти рапаківі, рапаківіподібні, аплітоїдні, апліто-пегматоїдні, пегматити та порфіроподібні, на контакті з гранітоїдами новоукраїнського комплексу граніти, а також граніти руськополянського типу [20]). В центральних частинах масивів рапаківі представлені середньо-великоовоїдними різновидами, які із наближенням до контактів змінюються дрібно-, середньо- або безовоїдними гранітами. За даними [18], великоовоїдні рапаківі (виборгівського типу) у КНП є найпоширенішими, на відміну від Коростенського.

Окремо виділяються контаміновані та граніти "іскренського" типу, що утворюють невелике тіло (масив) розміром орієнтовно 1 км^2 в західному ендоконтакті плутону. Віднесення їх до гранітів плутону є проблематичним. Так, на думку І.Б. Щербакова [30], такі граніти можуть представляти результат палінгенезу гнейсових порід рами, тоді як О.В. Митрохин розглядає їх як ксеноліти давніших гранітоїдів.

Порфіроподібні граніти мають обмежене поширення і виділяються лише в зоні ендоконтакту з гранітоїдами новоукраїнського комплексу, де дугоподібно оточують Канизький масив [25]. Від порід рами, порфіроподібні граніти відділяються дуговими підкидами, по яких вони насунуті на новоукраїнські граніти під кутом 50° .

Схоже на те, що в КНП мало дайкових гранітів, немає їхніх вулканічних аналогів, як це характерно для Коростенського плутону [18]. Зрідка вони трапляються серед монцонітів В'язівського кар'єру (табл. 1). За літературними даними, жильні різновиди представлені аплітоїдними та пегматоїдними гранітами, пегматитами. Два останні спостерігаються в основному на ділянках поширення рапаківі та рапаківіподібних гранітів з мікропегматитовими та гранофіровими структурами, утворюючи невеликі пегматитові поля. Проте в літературі майже не представлено результати аналізів таких порід. Дещо краще охарактеризовано аплітоїдні граніти [9], що трапляються як непотужні жили переважно в крайових частинах плутону.

За даними К.Ю. Єсипчука зі співавторами [8], серед гранітів здебільшого біотит-амфіболові та піроксен-біотит-амфіболові (до 65 %) та біотитові (10–15 %) рапаківі та рапаківіподібні різновиди. Зазначимо, що, за нашими даними, доволі широко розповсюджені фаяліт-

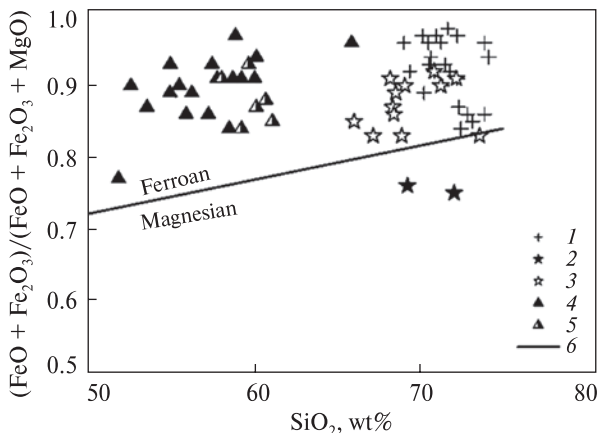


Рис. 6. Діаграма $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)/(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) - \text{SiO}_2$ (мас. %) для порід середнього і кислого складу КНП: 1 — граніти [8]; 2 — іскренські граніти, там само; 3 — граніти, авторські дані; 4, 5 — монзоніти і кварцові монзоніти, за даними авторів та [8]; 6 — дискримінаційна лінія для розділення залізистих і магнезійних серій (Frost, 2001)

Fig. 6. The diagram $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)/(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) - \text{SiO}_2$ (wt. %) for intermediate and acidic rocks of KNP: 1 — granites [8]; 2 — Iskrensky granites; 3 — granites by author's data; 4, 5 — monzonites and quartz monzonites, according to authors data and [8]; 6 — discriminant line for ferroan and magnesian series (Frost, 2001)

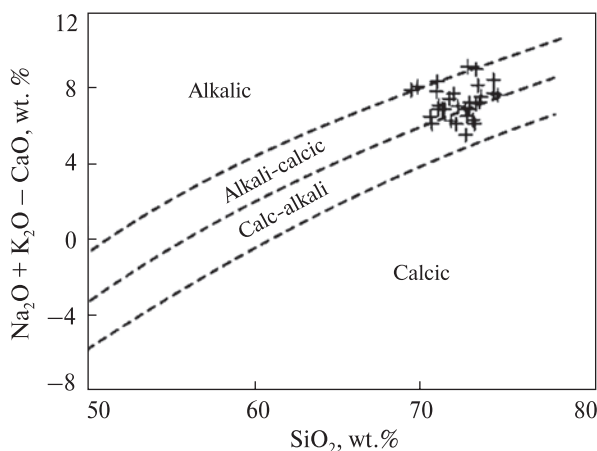


Рис. 7. Діаграма $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}) - \text{SiO}_2$ (Frost et al., 2001) для головних типів кислих порід КНП, за даними [8]

Fig. 7. The diagram $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}) - \text{SiO}_2$ (Frost et al., 2001) for the main types of acidic rocks of KNP (by [8])

вмісні граніти, тоді як піроксенові (піроксен-біотит-роговообманкові [8]) нами не спостерігалися, але відмічалися О.В. Митрохином [17] у кар'єрі Сівач (високозалістий клінопіроксен в асоціації з фаялітом). Амфіболи представлені високозалістими різновидами (залізистою роговою обманкою, актинолітом,

грюнеритом) і представляють як первинні, так і вторинні утворення (актиноліт та грюнерит, що замішують піроксен, первинний амфібол та олівін) [18]. Такими ж високозалістими різновидами представлені інші фемічні мінерали гранітів: біотит (аніти), фаяліт та ферогеденбергіт. У гранітах рапаківі КНП, як і в однотипних породах Коростенського плутону та сієнітах, ортопіроксен не кристалізується, а клінопіроксеном представлений, імовірно, залізистим фероавгіт-геденбергітової серії (в асоціації з фаялітом). Такий же парагенезис залізистих силікатів пояснюється закономірностями кристалізації мінералів у системі $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, де в залізистій ділянці замість залізистого ортопіроксену з'являється фаяліт, а в магнезійній області кристалізуються Fe-Mg-олівін та Fe-Mg ортопіроксен. Зі зростанням залізистості поле ортопіроксену звужується і з'являється фаяліт.

За петрохімічними характеристиками виділені мінералогічні типи гранітів КНП є досить подібними, а певні коливання вмісту головних петрогенних компонентів обумовлені асоціацією та кількістю фемічних мінералів. Підвищений вміст останніх у піроксен-біотит-амфіболових і біотитових різновидах спричиняє незначне пониження SiO_2 і підвищений вміст заліза. Високозалістий склад фемічних мінералів визначає високу (0,80—0,97) залізистість кислих порід, що аналогічна залізистості порід середнього складу та зумовлює їхнє розташування в області залізистих порід (рис. 6). На цьому фоні виокремлюються іскренські граніти, що характеризуються нижчою залізистістю і, відповідно, зміщенням у магнезійну область діаграми. Таку ж понижену залізистість мають ще декілька аналізів наведених у роботі [8]: біотитів граніт (0,59) с. Бузуків (хоча, просторово це вже за межами плутону) та аплітоїдний граніт (0,58) с. Ташлик, на північ від Носачівського масиву.

За вмістом лугів, здебільшого граніти належать до сублужних різновидів, менш виразно це проявлено для аплітоїдних різновидів, серед яких є як представники нормальної лужності, так і сублужні. До гранітів нормальної лужності потрапляють також й іскренські та руськополянські. Постійне переважання в усіх аналізах гранітів К ($\text{K}/\text{Na} > 1,1$), з тенденцією до його збільшення у роговообманкових рапаківі та аплітових гранітах, свідчить про їхню приналежність до калієвої серії. Незважаючи на

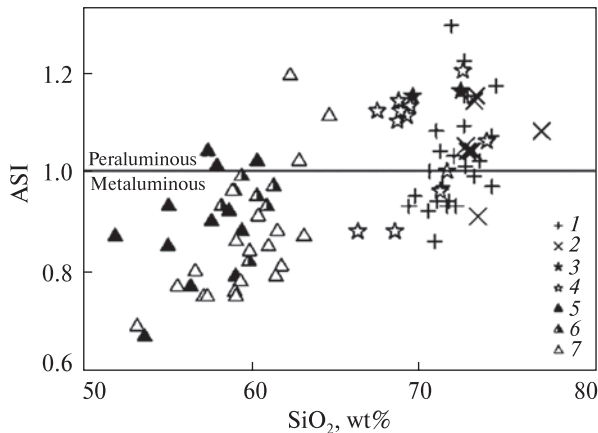


Рис. 8. Розташування порід середнього і кислого складу КНП на діаграмі $ASI - SiO_2$ (мас. %): 1 – граніти, за даними [8, 11]; 2 – апліти, там само; 3 – граніти іскренські, там само; 4 – граніти, авторські дані; 5 – монзоніти; 6 – кварцові монзоніти; 7 – сієніти фаяліт-геденбергітові, за даними [15]

Fig. 8. The distribution of medium and acid rocks from KNP on the diagram $ASI - SiO_2$ (wt. %): 1 – granites, according to [8, 11]; 2 – aplites, ibid; 3 – Iskrensky granites, ibid; 4 – granites, author's data; 5 – monzonites; 6 – quartz monzonites; 7 – fayalite-hedenbergite syenites (by [15])

підвищений вміст лугів, агаїтових різновидів не відомо, а коефіцієнт агаїтності розташований у межах 0,70–0,90. За такими петрохімічними характеристиками кислі породи КНП розподіляються між лужно-вапнистою та вапнисто-лужними серіями (рис. 7). За насиченістю глиноземом ($ASI = Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O)$, P_2O_5 не враховувався через його низький вміст), аналізи гранітів КНП потрапляють, у рівних кількостях, як у пер-, так і металюміневу області (рис. 8).

На діаграмі співвідношень коефіцієнтів агаїтності та ASI гранітоїдні породи плутону розподіляються між полями гранітів S - і A -типу (рис. 9). Невизначеність у петрогенетичній класифікації гранітів плутону підкреслювалася і в роботі [30], згідно з яким асоціація та склад темноколірних мінералів у гранітах дають можливість розглядати їх, за одними класифікаціями як I -граніти, за іншими – як подібні до гранітів активних континентальних окраїн і островних дуг, або A -типом. Визначенішу позицію граніти плутону займають на петрохімічній діаграмі $CaO / (FeO^* + MgO + TiO_2) - (CaO + Al_2O_3)$, де вони концентруються в ділянці гранітів A -типу (рис. 10). Для аргументованіших висновків по петрогенезису і класифікації

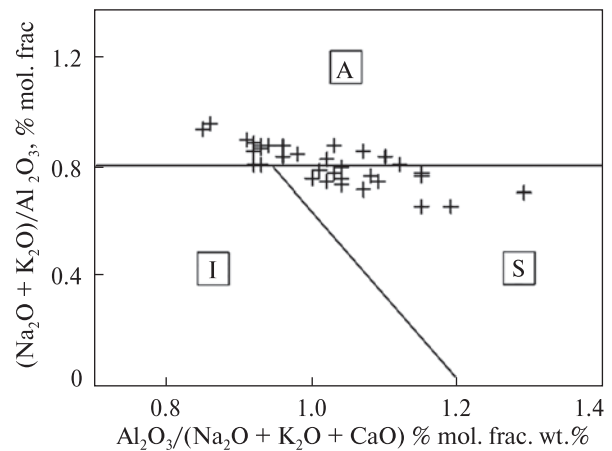


Рис. 9. Діаграма $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3 - Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O)$ (Maeda, 1990) (мол. кількості) для головних типів кислих порід КНП, за даними [8]. Поля А, І і S відповідають А-, І- і S-гранітам

Fig. 9. Diagram $(Na_2O + K_2O) / Al_2O_3 - Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O)$ (Maeda, 1990) (mol. frac.) for the main types of acidic rocks of KNP (by [8]). Fields A, I and S correspond to A-, I- and S-granites

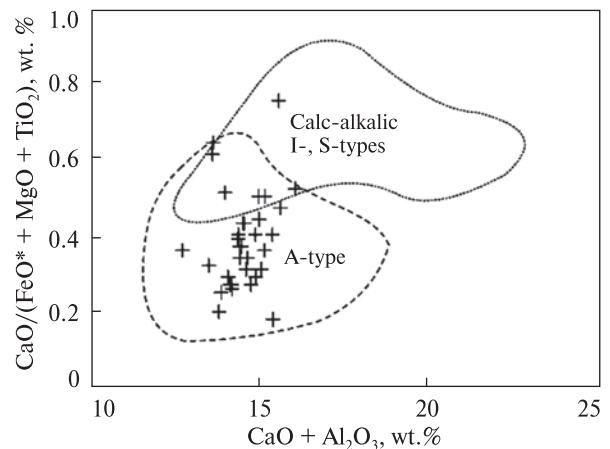


Рис. 10. Дискримінаційна діаграма $CaO / (FeO^* + MgO + TiO_2) - (CaO + Al_2O_3)$ (Dall'Agnol, Olivera, 2007) для головних типів кислих порід КНП (за даними [8])

Fig. 10. Discriminatory diagram $CaO / (FeO^* + MgO + TiO_2) - (CaO + Al_2O_3)$ (Dall'Agnol, Olivera, 2007) for the main types of acidic rocks of KNP (according to [8])

гранітів КНП, необхідні детальні та прецизійні мінералогічні та геохімічні дослідження, які, власне, ще практично не проводилися.

Як це характерно для анортозит-рапаківі-гранітних плутонів, усі граніти відзначаються такими петрологічними особливостями: 1) висока залізистість порід і наявність високозалізистих фемічних мінералів; 2) калішпат переважає над плагіоклазом (відповідно $K_2O > Na_2O$); 3) здебільшого в різновидах гранітів групи рапаківі різною мірою виражені овоїдні

структури (облямівка плагіоклазу навколо калішпату). Хоча в деяких більш лейкократових біотитових гранітах ці структури не проявляються. Окрім того, в плутоні значно поширені фаялітвмісні граніти, які також згадуються в Коростенському плутоні [8, 18] і спостерігалися нами в КНП (особливо в екзоконтактах масивів основних порід).

Взаємовідношення гранітів із основними і середніми породами, за геохронологічними даними [18, 28, 47], вказують на наявні в плутоні як пізніших, так і ранніших, відносно основних порід, їхніх різновидів.

Обговорення результатів. Проблеми генерації та склад первинного розплаву. З'ясування джерела магмогенерації, як і складу материнських розплавів для АРГП, залишається проблематичним. Деякі дослідники за ймовірний первинний розплав приймають високоглиноземисті базальти, що виникають за рахунок плавлення деплетованої верхньої мантії із значною асиміляцією матеріалу нижньої земної кори [33, 38], інші надають перевагу монцодіоритовому (йотунітовому) розплаву, що зароджується під час плавлення у базальтовому шарі нижньої кори [37, 40, 41, 48].

Для Коростенського плутону його дослідники надають перевагу феромонцодіоритовому (йотунітовому) складу первинного розплаву [37]. За даними Л.В. Шумлянського [47], ізотопний склад Hf в цирконах та Nd в породах як КНП, так і Коростенського плутону може свідчити, що кристалізація порід АРГП УЩ відбувалася із розплаву феромонцодіоритового складу, утворення якого пов'язане із плавленням нижніх шарів земної кори, що занурювалися у верхні частини мантії. Водночас автори вважають, що частка мантіїного матеріалу була незначною.

Дослідження відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ у породах КНП [28] вказують на їхню значну варіабельність (від 0,70515 в основних породах до 0,723 у гранітах рапаківі), що, принаймні для основних порід, може вказувати на їхню котамінованість коровим матеріалом. Водночас дослідження Sm-Nd системи, виконані цим же автором, вказують на мантіїне джерело вихідного розплаву для основних порід ($\epsilon\text{Nd} +1,4$ до $+3$). Останні відмінні ($\epsilon\text{Nd} -0,5$ до $-4,8$) від даних [47], хоча у останній роботі не вказуються породи, в яких проводилися дослідження (можливо, що такі дані отримано із гранітів плутону?). За даними [18], для основних порід плу-

тону отримано проміжні результати ($\epsilon\text{Nd} +1,6$ до $-0,7$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0,7036), які можуть свідчити як про мантіїне джерело генерації первинного розплаву, так і його змішану природу.

Водночас для гранітів рапаківі підтверджується корове джерело генерації вихідного кислого розплаву ($\epsilon\text{Nd} -2$). Відповідно, на генерацію кислих магм із окремого резервуару свідчать як геологічні дані (відсутні поступові переходи між породами основної і кислої серії) [18], петрохімічні особливості головних типів порід (відсутні проміжні різновиди між породами гранітного складу та габро-анортозитовою серією), так й ізотопно-геохімічні дослідження.

Стосовно оцінок хімічного складу первинного розплаву для КНП, наразі, не існує надійних геологічних даних, які б могли пролити світло на це питання. Як один із можливих шляхів для дуже наближеної оцінки складу вихідного розплаву габро-анортозитових масивів, можна використати середній вміст петрогенних елементів у головних типах порід КНП, враховуючи площу їхнього розповсюдження на сучасному ерозійному зрізі. Ще раз підкреслимо, що такий підхід суб'єктивний і має гіпотетичний характер. За нашими оцінками загальна площа, зайнята породами габро-анортозитових масивів становить 1885 км². Враховуючи розповсюдження головних типів порід (59 % анортозити, 23,2 % габро-анортозити, 9,3 % габро-норитові породи, 5,8 % монцоніти, 1,6 % сієніти, 1,2 % габро-монцоніти) та їхній середній склад, узагальнений, за нашими та літературними даними [12], (Великославинський, 1978), було отримано такий склад теоретичного розплаву, мас. %: 50,98 SiO₂; 2,03 TiO₂; 20,07 Al₂O₃; 1,75 Fe₂O₃; 7,53 FeO; 0,11 MnO; 2,5 MgO; 7,64 CaO; 3,58 Na₂O; 1,42 K₂O; 0,42 P₂O₅. І хоча отримане співвідношення елементів виявилось близьким до високоглиноземистої базальтової магми, мас. %: SiO₂ 44,0–53,9; TiO₂ 0,3–3,3; Al₂O₃ 14,4–19,8; Fe₂O₃ 8,9–15,2; MgO 5,4–11,0; CaO 7,3–12,1; Na₂O 1,3–3,6; MnO + K₂O + P₂O₅ 0,4–2,6), що приймається деякими дослідниками за первинний розплав для габро-анортозитових масивів [42, 46]. За низкою петрохімічних особливостей, отримані розрахунки навряд чи можуть відповідати співвідношенням у первинному розплаві. Принаймні представлені на сучасному ерозійному зрізі основні породи характеризуються низьким вмістом MgO, високою залізистістю

та вмістом лугів, особливо K_2O , частою наявністю нормативного кварцу, що свідчить як про контамінованість коровими породами, так і високий рівень диференційованості розплавів. Окрім того, враховуючи сучасні моделі формування АРГП, значну перевагу анортозитів і габро-анортозитів на сучасному рівні розкриття КНП, за підпорядкованої ролі більш меланократових порід, імовірно, свідчить, що доступною для безпосереднього геологічного дослідження є лише верхня частина, в якій переважає кумуляція плагіоклазу. Водночас, спираючись на запропоновані моделі формування АРГП, флотація плагіоклазу має супроводжуватися одночасним осадженням значної кількості (30—40 %) фемічних і рудних мінералів у нижні горизонти магматичної камери. Неможливість врахувати хімічний склад останніх, як і їх пропорцію, теоретично можуть змістити склад вихідного розплаву в основну область.

Слід зазначити також, що розрахований теоретичний склад плутону буде "залежати" і від рівня ерозійного зрізу, позаяк на кожному окремому горизонті співвідношення різних типів порід (передусім основних і кислих, які можуть утворювати, як це виходить за даними глибинної геофізики, субгоризонтальні шари) можуть суттєво відрізнятись.

Відносно запропонованого, як первинного, йотунітового (феромонцодіоритового) розплаву, то на нашу думку, таке припущення, на цьому етапі, є малоімовірним, оскільки розплав такого складу (з нормативним кварцом, а в розкритих породах типу нориту і з модальним кварцом) не спроможний генерувати олівінові породи (троктоліти, габротроктоліти та олівінвмісні норити із залізистомагнезійними олівінами).

Глибина кристалізації. Вже висловлювалися припущення вище про те, що КНП є одним із найеродованіших АРГП. Наразі ми можемо виходити лише із непрямих доказів такого припущення, оскільки здебільшого відомі мінералогічні геобарометри, на жаль, не дають для порід плутону коректних результатів, або результати розрахунку за різними геобарометрами, для одних і тих же зразків суттєво відмінні один від одного. Проблема ускладнюється й тим, що опубліковані хімічні аналізи піроксенів із основних порід КНП здебільшого не можуть використовуватися для розрахунку P -умов кристалізації. Так, у роботі [11] немає

даних щодо хімічного складу вміщувальних порід, з яких аналізувався ортопіроксен. Лише в одному зразку із нориту Городищенського масиву проаналізовано і породу, і ортопіроксен. Хоча і в цьому випадку розраховані значення тиску ϵ , на наш погляд, суттєво ($P = 6,8$ кбар) завищеними [44].

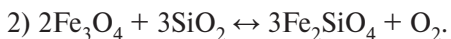
Для мікрозондових аналізів орто- і клінопіроксенів, наведених у [12], теж немає інформації про склад вміщувальної породи. Окрім того, представлені аналізи клінопіроксенів незадовільно перераховуються (завищений вміст Si) на кристалохімічну формулу. За таких обставин найдостовірнішими є піроксени із порід Носачівського родовища [13]. Проте спроби розрахунку за клінопіроксеновим геобарометром [44] в більшості випадків також не дають коректних результатів через відсутність рівноваги у розподілі Fe і Mg між мінералом і вміщувальними породами. Розрахунки за ортопіроксеновим геобарометром [44], навіть у однотипних породах (габро-норитах) цього родовища, вказують на суттєві розбіжності отриманих значень ($P = 2—6$ кбар), що також змушує нас розглядати такі оцінки як малодостовірні.

Оцінка глибини кристалізації порід плутону за складом амфіболів (в гранітах та монцонітсієнітах) та парагенезисом амфібол-плагіоклаз, результати якої вказують, що породи КНП, розкриті сучасним ерозійним зрізом є глибшими, ніж їхні коростенські аналоги (розрахований $P = 4,9$ і $2,4—3,6$ кбар відповідно) [18]. Такі значення близькі до оцінок тиску (5 кбар), отриманих для подібних комплексів, за даними [32], і відповідають глибинам $\sim 10—15$ км, хоча можуть бути дещо меншими (6—8 км).

Ще одним важливим свідченням глибинних умов кристалізації основних і середніх порід плутону є відсутність магнетиту за суттєвого або підвищеного вмісту ільменіту. Така особливість у розповсюдженості цих мінералів узгоджується із низькою f_{O_2} під час диференціації первинного розплаву в глибинних умовах. На прикладі основних порід Носачівського родовища це підтверджується (або й зумовлено) також наявністю графіту [13], природу якого остаточно не з'ясовано. Опубліковані дані ізотопного визначення вуглецю вказують на його глибинну природу [31]. Окрім того, ільменіт рудоносних норитів характеризується вкрай низьким вмістом гематитового міналу. Останнього часто загалом бракує (судячи із наявних хімічних і мікрозондових

аналізів мінералу), а натомість з'являється надстехіометричний TiO_2 , що підтверджує низьку f_{O_2} в процесі кристалізації основних порід КНП.

Очевидно, що кристалізація розплаву в умовах низької фугітивності кисню сприяла підвищеній або високій залізистості фемічних мінералів (передусім піроксенів та олівіну). Так, за відсутності магнетиту, Fe^{2+} залишається у розплаві та входить до складу ранніх ліквідусних фаз, представлених піроксеном та олівіном, підвищуючи їхню залізистість. За умови ранньої кристалізації магнетиту, розплав деплетується на Fe, що може підвищити магнезійність фемічних мінералів. Роль магнетиту та шпінелі в магматичних розплавах та їхній вплив на залізистість олівіну розглядалися в роботах [10, 45]. Звичайно, що абісальні умови кристалізації (і глибина сучасного ерозійного зрізу) повинні сприяти підвищенню залізистості фемічних мінералів за відсутності або незначній ролі магнетиту. Ймовірно, що за абісальних умов кристалізації в базитових розплавах залізо перерозподілялося між силікатними фазами та магнетитом (частково ільменітом):



Подібний сценарій буде розвиватися і під час кристалізації з розплаву ульвошпінелі. Кожна молекула ільменіту екстрагує з розплаву одну молекулу FeO, збіднюючи на залізо фемічні мінерали. Проте кристалізація ільменіту меншою мірою позначається на деплекції розплаву FeO.

Відсутність первинного магнетиту в основних породах КНП (вторинний магнетит може утворюватися під час накладених процесів заміщення олівіну та ортопіроксену серпентином та ідингсит-боулінгітом) не дає можливості провести геофізичні дослідження палеомагнетизму, результати яких можна було б сприймати достовірними. Зазначені в літературі [1] дрібні (мікроскопічні) включення магнетиту та/або ільменіту в польових шпатах можуть виникати унаслідок пізніших субсольвусних перетворень польових шпатів (особливо ортоклазів та мікроклінів), в первинному складі яких може міститися незначна кількість ізоморфного заліза. Є підстави вважати, що в КНП загалом немає основних і кислих порід з первинним магнетитом (або ж вони мають

дуже обмежене поширення і до цього часу не виявлено). Можна припустити, що магнетит в незначній кількості може траплятися в егіринових сієнітах (с. Тернівка) або, що імовірніше, в реакційних меланократових породах з егірин-салітовим піроксеном, які утворюються на контакті егіринових сієнітів з навколишніми монцонітами.

Щодо інших АРГП з магнезійнішими піроксенами, то вони характеризуються незначним ерозійним зрізом, що підтверджується наявністю гіпабісальних і вивержених аналогів основних і кислих порід (Великославинський, 1978), зокрема і Коростенського [18].

Можливо, що глибокий ерозійний зріз КНП зумовив ще деякі петрологічні наслідки. У плутоні незначний розвиток мають камерні пегматити, характерні для менш еродованого Коростенського плутону. Мабуть, що такі пегматити знищено в процесі ерозії верхньої частини КНП. Глибокий ерозійний зріз плутону може бути однією з причин і "надвисокої", як зазначалося вище, залізистості ортопіроксенів у норитах та анортозитах (ксенолітах) Городищенського і Межиріченського масивів, у "ксенолітах" анортозитів кар'єру с. Кам'янка, а також наявністю фаяліту та високозалізистого клінопіроксену в габротроктолітах Городищенського масиву (св. 201).

Схоже на те, що в межах КНП немає або обмежено поширені дайкові породи власне габроїдів типу норитів і габро-норитів, в яких плагіоклаз є головним мінералом. Як в опублікованих, так і в наших хімічних аналізах дайкових порід основного і середнього складу, значну роль відіграє K_2O , який нерідко переважає над Na_2O . Тобто, такі породи за хімічним складом, можна кваліфікувати як габро-монцоніти (калішпатові габро) або монцоніти (табл. 1). Так, наприклад, Ю.В. Кононов [11] наводив хімічний аналіз так званого дайкового габро-діабазу з кар'єру в с. Мала Смілянка, в якому вміст K_2O становить 3,38 %, а Na_2O — 2,64 % (SiO_2 — 51,97 %) (табл. 1), тобто ця порода за хімізмом практично не відмінна від інтрузивних, зокрема дайкових порід, які за вмістом і співвідношенням K_2O і Na_2O належать до монцонітів (габро-монцонітів). Зазначимо, що ці дайкові породи з великими порфіровими вкраплениками плагіоклазу, рідше дрібного клінопіроксену в дрібно- до криптозернистій основній масі називають діабазовими порфіритами. Загалом вони подібні до діа-

базових порфіритів (волінітів) Коростенського плутону (табл. 1).

На наш погляд, відсутність або незначна розповсюдженість дайок типових габроїдів (суттєво плагіоклазових) з порфіровими структурами в КНП також можна пояснити його глибоким ерозійним зрізом. Якщо такі дайкоподібні породи й могли утворитися за абісальних умов (дайки без крипто-дрібнозернистих закалочних ендоконтактів), то вони практично не відмінні від добре закристалізованих габроїдів (норитів, габро-норитів), серед яких могли б залягати дайки аналогічного складу.

Серед гранітів рапаківі дайок типових габроїдів не відмічалось, як це, наприклад, характерно для Коростенського плутону (з відомою Звездаль-Заліською дайкою). Якщо деякі з дайкових порід макроскопічно приймалися як порфірові габроїди з вкраплениками плагіоказу (в Смілянському масиві та Носачівському родовищі), то подальшими дослідженнями у їхніх хімічних аналізах фіксувався високий вміст K_2O (табл. 1).

Проблема генезису порід середнього складу. Як характерно для КНП, так і для багатьох інших АРГ масивів світу, частка монцодіоритових порід зазвичай є незначною, порівняно з іншими типами порід. Частіше такі породи спостерігаються як дайки або невеликі інтрузії на контактах анортозитів або між анортозитами і гранітними породами. Проблема монцодіоритових порід в асоціації із анортозитовими породами також залишається дискусійною і деякі автори пропонували різні гіпотези щодо їхнього виникнення, короткий огляд яких здійснено у роботі [39].

Погляди щодо генезису монцодіоритових порід КНП змінювалися від їх метасоматичного [11] та метаморфогенно-метасоматичного походження (за В.С. Тарасенком), до таких, що утворюють автономні інтрузії [22]. Стосовно походження "реакційних" порід сієніт-монцодіоритової серії, то Ю.В. Кононов зазначав, що монцодіорити і габро-монцодіорити утворюються тільки на контакті більш меланократових (ніж анортозити) габроїдів крайового комплексу (норити, габро-норити) з гранітами рапаківі. Дійсно, монцодіорити, а тим паче габро-монцодіорити є більш меланократовими породами, ніж лейкократові анортозити та рапаківі. Зважаючи на низький вміст в анортозитах фемічних компонентів (FeO , MgO), ці породи на контакті з гранітами (також з низьким вмістом фемічних ком-

понентів) не спроможні сформувати більш меланократові, ніж контактувальні анортозити і граніти, монцодіорити, а тим більше габро-монцодіорити.

Магматичне походження таких порід відстоюється О.В. Митрохином та підтримується авторами статті, хоча погляди щодо механізму виникнення монцодіоритових розплавів та їхньої кристалізації дещо відмінні. Так, за даними [18], монцодіоритові породи Коростенського і КН плутонів мають ознаки гібридності, а їх приуроченість до приконтактних із гранітами частин масивів, обумовлена процесами магматичного змішування основних і кислих розплавів, що підтверджується глибинними відношеннями $^{87}Sr/^{86}Sr = 0,70187-0,70334$ та нижньокоровими значеннями $\epsilon Nd = -1,2$ до $-1,4$. Вищі відношення $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,708–0,712) отримано у монцодіоритах, за даними [28]. Ідею гібридного походження порід габро-монцодіоритового складу та монцодіоритів, разом з т. зв. контамінованими гранітами, розглядали і попередні дослідники [5, 23]. На підтвердження такої гіпотези вказує досить широкий діапазон варіацій $^{87}Sr/^{86}Sr$, що може свідчити про різні пропорції основного і кислого розплавів, які брали участь у формуванні монцодіоритових порід, а також приуроченість монцодіоритових порід до контакту мезократових основних порід із рапаківі, тоді як на контакті останніх з анортозитами такі породи не утворюються [18].

З одного боку, припущення про те, що на контакті габроїдів (норити, габро-норити) і гранітів, повинні утворюватися проміжні за складом монцодіорити і (т. зв. габро-монцодіорити) запропоноване попередніми дослідниками, видається нам логічним і підкріплюється геологічними спостереженнями. З іншого боку, згідно матеріалів геологічного картування плутону (рис. 1), тіла монцодіоритових порід картуються і на контакті рапаківі та анортозитів як за наявності, так і за відсутності тектонічних порушень між ними. Як згадувалося, згідно з наявними геохронологічними даними [28], в КНП наявні як пізніші, так і ранніші, порівняно з габроїдами, граніти групи рапаківі. Тому пізніші, відносно рапаківі, інтрузії основних порід могли підплавляти вміщувальні породи з виникненням розплавів монцодіорит-сієнітового складу, що кристалізувалися як безпосередньо (*in situ*) у приконтактних зонах габроїдів і гранітів, так і могли мігрувати за їх межі і утворювати окремі самостійні інтрузивні тіла. У випадку впливу пізніших гранітоїдних розплавів

на вже закристалізовані тіла основних порід, на їх контакті могли проявитися, імовірно лише процеси накладеної біотитизації та інші низькотемпературні перетворення.

Проте не виключається, що трахітові розплави сублужного і лужного складу формувалися як диференціати базитової магми (сієнітовий тренд еволюції плутону), з яких кристалізувалися розглянуті сублужні та лужні (егіринові) сієніти. Пояснення згаданих вище петрохімічних характеристик порід монцонітової серії (вища залізистість, ніж в габро-анортозитових породах, збільшення вмісту лугів із зростанням залізистості, накопичення калію), з позиції кристалізації із залишкового розплаву має обґрунтованіший вигляд. Враховуючи, що значна частина габроїдів є калішпатовими або калішпатвмісними (т. зв. габромонцоніти), так чи інакше, абісальні умови (глибокий ерозійний зріз) сприятимуть формуванню порід монцоніт-сієнітової серії. Окрім того, що абісальні умови формування порід плутону за пониженої f_{O_2} (відсутня або обмежена кристалізація магнетиту), також сприятимуть зменшенню кількості кремнезему в кінцевих диференціатах, якими можна вважати монцоніт-сієнітову серію. Як показано у наведених гіпотетичних реакціях, кристалізація магнетиту на ранніх стадіях підвищує вміст кремнезему в залишкових розплавах, а його відсутність призводить до зв'язування FeO у фемічних мінералах і, відповідно, пониження вмісту кремнезему. Окрім того, розкристалізація основної об'єму анортозитів і габро-норитів могла обумовлювати дифузію ("віджимання", видавлювання) залишкового монцонітового розплаву у холодніші периферійні частини інтрузій. За нагромадження таких некумулятивних магматичних розплавів вони можуть вкорінюватися у вже закристалізовані тіла габро-анортозитових масивів. Тому такий механізм їхнього утворення вдаліше пояснює розташування середніх порід в габро-анортозитових масивах і, водночас, не заперечує можливості часткової взаємодії із гранітами рапаківі, а також узгоджується із їхньою пізнішою кристалізацією [47].

Генерація гранітів рапаківі. Більшість дослідників вважають, що підвищення температурного градієнту та підплавлення порід кори за рахунок підйому мантіїних магм були головною причиною генерації великих мас гранітної магми, які формували батоліти рапаківі

[23, 34, 38]. Водночас протерозойська потужна молода нижня кора в областях завершеного орогенезу, що сформувалася в Північно-Західному та Інгуло-Інгулецькому блоках УЩ, була сприятливою передумовою для часткового плавлення і утворення вихідних для рапаківі розплавів [35]. Генерація кислого розплаву в середній або нижній частинах земної кори, за сухих умов і значного тиску (7–10 кбар), наближували склад кислого розплаву (висока залізистість, високий вміст лугів і низький глинозему) до петрохімічних характеристик, притаманних гранітам А-типу.

У контексті походження гранітів рапаківі та їхньої тісної просторової і часової спорідненості із масивами габро-анортозитів, враховуючи нечисленні ізотопні дослідження гранітоїдних порід КНП та геохронологічні дані, згадана модель є найприйнятнішою. У магматичних камерах середньої частини земної кори як кислі, так і основні магми могли накопичуватися і диференціювати одночасно, тоді як підйом відмінних за фізичними і хімічними характеристиками розплавів міг відбуватися у верхню кору окремими пульсами і незалежно один від одного. Генерація кислих магм з таких позицій пояснює, з одного боку, зближеність у часі (або чергування) інтрузій гранітів і основних порід, а з іншого, обмеженість процесів змішування двох контрастних магм. Наявність чіткого розриву у хімічному складі середніх і кислих порід КНП, враховуючи дані ізотопних досліджень, припускає різні джерела магмоутворення, де кислі розплави не пов'язані із основними розплавами.

Висновки. Для Корсунь-Новомиргородського плутону характерна типова асоціація порід, притаманна більшості протерозойських анортозит-рапаківігранітних комплексів у інших регіонах. Незважаючи на тривалу історію дослідження плутону, в багатьох питаннях петрогенезису наявні геологічні дані не надають однозначних відповідей і потребують подальших досліджень.

Наявні геохронологічні дані дають підстави вважати, що плутон сформувався в результаті багаторазового підйому і розкристалізації різних за складом розплавів, від основних до кислих. Диференціація основних розплавів обумовила появу асоціації порід габро-анортозитових масивів, включаючи і монцоніти. Тоді як унаслідок розкристалізації кислих магм утворилися граніти рапаківі.

Хоча наявні дані не дають можливість достовірно оцінити глибину кристалізації КНП, проте низка факторів (відсутність вулканічних і дайкових аналогів основних порід, висока залізистість фемічних мінералів, відсутність первинного магнетиту) вказують на глибинні умови формування порід, доступних для спостереження на сучасному рівні ерозійного зрізу. Тому, наведені петрологічні та мінералогічні особливості порід КНП, найзадовільніше пояснюються відновними (низькою f_{O_2}) та абісальними умовами їхнього формування, що дають підстави розглядати КНП як суттєво еродований АРГП.

Враховуючи значну площу, зайняту породами плутону, імовірніше, що існують блоки з різним рівнем ерозійного зрізу ("клавійна" будова). Менш еродованими є блоки, де відслонюються егіринові сієніти, або дайкові та штокоподібні тіла монзонітів з порфіровими структурами і сієнітів (Великовисківський масив). Водночас більша, особливо центральна, частина плутону зазнала значної ерозії, що зумовило розкриття порід із розглянутими вище петрологічними та мінералогічними особливостями.

Можливо, що кристалізація основних порід за глибших умов, обумовила і виразніше проявлений сієнітовий тренд еволюції із появою на її заключних етапах фаяліт-геденбергіто-

вих сієнітів, подібних до сієнітів Південно-Кальчицького масиву.

Питання відносно вертикального розшарування габро-анортозитових масивів потребує подальших досліджень, оскільки за нашими фрагментарними даними, із глибиною, на відміну від верхніх частин, частка високозалізистих основних порід може суттєво зростати.

У питаннях, що стосуються джерела і складу первинних розплавів, ізотопно-геохімічні дослідження не дають однозначних висновків і можуть вказувати як на мантийне, так і змішане мантийно-корове їхнє походження. Еволюція петрохімічних характеристик серії основних порід плутону, на нашу думку, краще узгоджується із утворенням за рахунок диференціації первинного високоглиноземистого толейтового розплаву. Останній, очевидно, зазнав суттєвої контамінації нижньокоровим матеріалом, що зумовило сублужний характер серії основних порід та суттєве переважання норитів над типовішими габро.

Питання генезису порід середнього складу також потребує досліджень. На відміну від запропонованих раніше гіпотез, утворення порід монзонітової серії за рахунок підплавлення кислих порід основними інтрузіями, або змішування основного та кислого розплаву, деякі петрохімічні особливості та геологічна позиція можуть задовільно пояснюватися з позиції їхньої кристалізації із залишкового розплаву.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бахмутов В.Г., Митрохин А.В., Поляченко Е.Б., Черкес С.И. Палеомагнетизм анортозит-рапакивигранитной формации Украинского щита и некоторые проблемы палеотектонических реконструкций в протерозое. Докембрий: породні асоціації та їхня рудоносність: *Зб. тез Міжнар. наук. конф. (Київ 22–24 верес. 2020 р.)*. НАН України, ІГМР ім. М.П. Семененка. Київ, 2020. С. 121–124.
2. Гащенко В.О., Шестопалова О.Є., Кушнір С.В. Особливості речовинного складу анортозитів Новомиргородського масиву Корсунь-Новомиргородського плутону. *Зб. тез. наук. конф. "Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні" (Київ, 14–16 трав. 2019 р.)*. Київ, 2019. Т. 2. С. 176–177.
3. Гащенко В.О., Шумлянський Л.В., Кіслухіна Н.М. Нові дані щодо речовинного складу габроїдів Носачівського ільменітового родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон, Український щит). Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні: *Зб. тез наук. конф., присв. 50-річчю Ін-ту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (Київ, 14–16 трав. 2019 р.)*. У 2-х т. НАН України, ІГМР ім. М.П. Семененка. Київ, 2019. Т. 2. С. 178–179.
4. Геологическая карта поверхности домезозойских образований с объясн. зап. Серия Центральноукраинская. Лист М-36-XX. Голубев В.А., Санін В.П., Куделя Ю.А. Москва, 1973. 124 с.
5. Геологічна карта і карта корисних копалин кристалічного фундаменту. 1 : 200 000. Центральноукраїнська серія. Аркуш М-36-XXXII (Новоукраїнка) з поясн. зап. Київ, 2001.
6. Геологічна карта і карта корисних копалин кристалічного фундаменту. 1 : 200 000. Центральноукраїнська серія. Аркуш М-36-XXVII (Знам'янка) з поясн. зап. Київ, 2004.
7. Геологічна карта і карта корисних копалин кристалічного фундаменту. 1 : 200 000. Центральноукраїнська серія. Аркуш М-36-XXXIII (Кіровоград) з поясн. зап. Київ, 2007.
8. Гранитоиды Украинского щита. Справ. Ред. Н.П. Щербак. Киев: Наук. думка, 1993. 133 с.
9. Ильченко Т.В. Скоростная модель земной коры и верхов мантии Кировоградского блока Украинского щита по данным ГСЗ (профиль Бабанка-Пятихатки). *Допов. НАН України*. 2003. 7. С. 100–106.
10. Эволюция изверженных пород. Под ред. Х. Йодер. Москва: Мир, 1983. 528 с.

11. Кононов Ю.В. Габрові масиви Українського щита. Київ: Наук. думка, 1966. 100 с.
12. Кононов Ю.В., Кононова М.М., Шаркин О.П. Фазовые превращения в породообразующих силикатах. Киев: Наук. думка, 1989. 180 с.
13. Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В., Братчук О.М., Мархай О.І., Нечаєнко О.М., Якубенко П.Ф. Особливості речовинного складу Носачівського апатит-ільменітового родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон, Український щит). *Мінерал. журн.* 2009. **31**, № 3. С. 55–78. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
14. Кривдік С.Г., Дубина О.В. Типохімізм мінералів лужно-ультраосновних комплексів Українського щита як індикатор глибини їх формування. *Мінерал. журн.* 2005. **27**, № 1. С. 64–76. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
15. Кривдік С.Г., Орса В.И., Брянский В.П. Фаялит-геденбергитовые сиениты юго-восточной части Корсунь-Новомиргородского плутона. *Геол. журн.* 1988. № 6. С. 43–53.
16. Личак И.П. Петрология Коростенского плутона. Киев: Наук. думка, 1983. 248 с.
17. Митрохин О.В. Петрологія габро-анортозитових масивів Коростенського плутону: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2001. 16 с.
18. Митрохин О.В. Анортозит-рапаківігранітна формація Українського щита (геологія, речовинний склад та умови формування): автореф. дис. ... д-ра геол. наук. Київ, 2011. 36 с.
19. Митрохіна Т.В. Геологічна будова, речовинний склад та умови формування титаноносних габроїдних інтрузій Волинського мегаблоку Українського щита: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2009. 26 с.
20. Пономаренко О.М., Заяць О.В., Довбуш Т.І., Безвинний О.П., Циба М.М. Особливості речовинного складу та ізотопний вік руськополянських рідкіснометалевих гранітів Українського щита. *Геохімія та рудоутворення*. 2011. Вип. 30. С. 18–26.
21. Пономаренко О.М., Кривдік С.Г., Дубина О.В. Ендогенні апатит-ільменітові родовища Українського щита (геохімія, петрологія та мінералогія). Донецьк: Ноулідж, 2012. 230 с.
22. Свешников К.И. О возрастной последовательности пород Корсунь-Новомиргородского плутона. *Геол. журн.* 1981. № 4. С. 62–68.
23. Соболев В.С. Петрология восточной части сложного Коростенского плутона. Львов: Львовск. гос. ун-т, 1947. 140 с.
24. Тарасенко В.С. Богатые титановые руды в габбро-анортозитовых массивах Украинского щита. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1990. № 8. С. 35–44.
25. Ткаченко К.О. Геологічне довідчення м-бу 1 : 200 000 території аркуша М-36-XXVI (Сміла). Кіровоградська та Черкаська обл. Черкаси, 2010.
26. Трипольский А.А., Калюжная Л.Г., Омельченко В.Д. Особенности глубинного строения плутонов гранитов рапакиви и габбро-анортозитов Украинского и Балтийского щитов (по геофизическим данным). *Геофиз. журн.* 2000. № 6. С. 121–137.
27. Трипольский А.А., Шаров Н.В. Литосфера докембрийских щитов Северного полушария Земли по сейсмическим данным. Петрозаводск: КарелНЦ РАН, 2004. 159 с.
28. Шестопалова О.Є. Геохронологія Корсунь-Новомиргородського плутону: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2017. 20 с.
29. Щербаков И.Б. Петрография докембрийских пород центральной части Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1975. 280 с.
30. Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. Львов: ЗУКЦ, 2005. 366 с.
31. Яценко В.Г. Структурно-морфологические и генетические типы графита на примере месторождений Украинского щита: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Киев, 1996. 24 с.
32. Ashwal L.D. Anorthosites. *Minerals and rocks*, **21**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1993. P. 83–218.
33. Ashwal L.D., Wooden J.L., Emslie R.F. Sr, Nd and Pb isotopes in Proterozoic intrusives astride the Grenville Front in Labrador: implications for crustal contamination and basement mapping. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1986. **50**. P. 2571–2585. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90211-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90211-5)
34. Barker F., Wones D.R., Sharp W.N., Desborough G.A. The Pikes Peak batholith, Colorado Front Range, and a model for the origin of the gabbro-anorthosite-syenite-potassic granite suite. *Precam. Res.* 1975. **2**, Iss. 2. P. 97–160. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(75\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0301-9268(75)90001-7)
35. Bogdanova S.V., Pashkevich I.K., Buryanov V.B., Makarenko I.B., Orlyuk M.I., Skobelev V.M., Starostenko V.I., Legostaeva O.V. The 1.80–1.74 Ga gabbro-anorthosite-rapakivi Korosten Pluton in the Ukrainian Shield: a 3-D geophysical reconstruction of deep structure. *Tectonophysics*. 2004. **381**. P. 5–27. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2003.10.023>
36. Charlier B. Petrogenesis of magmatic iron-titanium deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites. Universite de Liege, 2007. 165 p.
37. Duchesne J.-C., Shumlyanskyi L.V., Mytrokhyn O.V. The jotunite of the Korosten AMCG complex (Ukrainian Shield): Crust- or mantle-derived? *Precam. Res.* 2017. **299**. P. 58–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2017.07.018>
38. Emslie R.F. Anorthosite massifs, rapakivi granites, and late Proterozoic rifting of North America. *Precam. Res.* 1978. **7**. P. 61–98. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(78\)90005-0](https://doi.org/10.1016/0301-9268(78)90005-0)
39. Fred R., Heinonen A., Heinonen J.S. Equilibrium crystallization of massif-type anorthosite residual melts: a case study from the 1.64 Ga Ahvenisto complex, Southeastern Finland. *Contribs Mineral. and Petrol.* 2020. **175**. P. 85–111. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01726-9>

40. Longhi J. A mantle or mafic crustal source for Proterozoic anorthosites? *Lithos*. 2005. **83**. P. 183–198. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.03.009>
41. Longhi J., Vander Auwera J., Fram M.S., Duchesne J.C. Some phase equilibrium constraints on the origin of Proterozoic (massif) anorthosites and related rocks. *Journ. Petrol.* 1999. **40**. P. 339–362. <https://doi.org/10.1093/etroj/40.2.339>
42. Mitchell J.N., Scoates J.S., Frost C.D. High-Al gabbros in the Laramie anorthosite complex, Wyoming: implications for the composition of melts parental to Proterozoic anorthosite. *Contribs Mineral. and Petrol.* 1995. **119**. P. 166–180. <https://doi.org/10.1007/BF00307279>
43. Owens B.E., Dymek R.F. Fe-Ti-P-rich rocks and massif anorthosite: problems of interpretation illustrated from the Labrieville and St-Urbain plutons, Quebec. *Canad. Mineral.* 1992. **30**(1). P. 163–190.
44. Putirka K., Johnson M., Kinzler R., Longhi J., Walker D. Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0–30 kbar. *Contribs Mineral. and Petrol.* 1996. **123**. P. 92–108. <https://doi.org/10.1007/S004100050145>
45. Roeder P.L., Emslie R.F. Olivine-Liquid Equilibrium. *Contribs Mineral. and Petrol.* 1970. **29**. P. 275–289.
46. Scoates J.S., Mitchell J.N. The evolution of troctolite and high Al basaltic magmas in Proterozoic anorthosite plutonic suites and implications for the Voisey's Bay massive Ni-Cu sulfide deposit. *Econom. Geol.* 2000. **95**. P. 677–701. <https://doi.org/10.2113/95.4.677>
47. Shumlyansky L., Hawkesworth C., Billström K., Bogdanova S., Mytrokhyn O., Romer R., Dhuime B., Claesson S., Ernst R., Whitehouse V., Bilan O. The origin of the Palaeoproterozoic AMCG complexes in the Ukrainian Shield: new U-Pb ages and Hf isotopes in zircon. *Precam. Res.* 2017. **292**. P. 216–239. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.02.009>
48. Vander Auwera J., Bolle O., Bingen B., Liégeois J.P., Bogaerts M., Duchesne J.C., De Waele B., Longhi J. Sveconorwegian massif-type anorthosites and related granitoids result from post-collisional melting of a continental arc root. *Earth Sci. Rev.* 2011. **107**. P. 375–397. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.04.005>

Надійшла 08.06.2021

REFERENCES

1. Bakhmutov, V.G., Mitrokhin, A.V., Polyachenko, E.B. and Cherkes, S.I. (2020), *Abstr. of Int. Sci. Conf.* (Kyiv, Septem. 22–24, 2020), NAS of Ukraine, M.P. Semenenko IGMOF, Kyiv, pp. 121–124 [in Russian].
2. Gatsenko, V.O., Shestopalova, O.Ye. and Kushnir, S.V. (2019), *Coll. thesis Sci.. conf. "Achievements and prospects for the development of geological science in Ukraine"*, May 14–16, Kyiv, UA, pp. 176–177 [in Ukrainian].
3. Gatsenko, V.O., Shumlyansky, L.V. and Kislukhina, N.M. (2019), *Abstr. of Sci. Conf., dedicated to the 50th Anniversary of M.P. Semenenko In-te of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation* (Kyiv, May 14–16 2019), In 2 vol., NAS of Ukraine, M.P. Semenenko IGMOF, Vol. 2, Kyiv, UA, pp. 178–179 [in Ukrainian].
4. Holubev, V.A., Sanin, V.P. and Kudelya, Yu.A. (1973), *Geological map of pre-Mesozoic surface with explanatory note*, The Centralnoukraynskaya series. Sheet M-36-XX. Moscow, RU, 124 p. [in Russian].
5. (2001) *Geological and mineral maps of crystal base*, 1:200 000, The Centralnoukraynskaya series, Sheet M-36-XXXII (Novoukrayinka) with explanatory note, Kyiv, UA [in Ukrainian].
6. (2004) *Geological and mineral maps of crystal base* (1:200 000), The Centralnoukraynskaya series, Sheet M-36-XXXII (Znam'yanka) with explanatory note, Kyiv, UA [in Ukrainian].
7. (2007) *Geological and mineral maps of crystal base*, 1:200 000, The Central'noukraynskaya series, Sheet M-36-XXXIII (Kirovohrad) with explanatory note, Kyiv, UA [in Ukrainian].
8. (1993) *Granitoids of Ukrainian Shield*, Handbook, in Shcherbak, N.P. (ed.), Nauk. dumka, Kyiv, UA, 133 p. [in Russian].
9. Ilchenko, T.V. (2003), *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 7, pp. 100–106 [in Russian].
10. Yoder, H.S. (ed) (1983), *The Evolution of the Igneous Rocks*, Mir press, Moscow, 528 p. [in Russian].
11. Kononov, Yu.V. (1966), *The Gabbroid massifs of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 100 p. [in Ukrainian].
12. Kononov, Yu.V., Kononova, M.M. and Sharkin, O.P. (1989), *Phase transformations in rock-forming silicates*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 180 p. [in Russian].
13. Kryvdik, S.G., Guravsky, T.V., Dubyna, O.V., Bratchuk, O.M., Markhai, O.I., Nechayenko, O.M. and Yakubenko, P.F. (2009), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 31, No. 3, Kyiv, UA, pp. 55–78 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
14. Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2005), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 27, No. 1, Kyiv, UA, pp. 64–76 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
15. Kryvdik, S.G., Orsa, V.I. and Bryansky, V.P. (1988), *Geol. Journ.*, No. 6, Kyiv, UA, pp. 43–53 [in Russian].
16. Lichak, I.P. (1983), *Petrology of the Korosten pluton*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p. [in Russian].
17. Mytrokhyn, O.V. (2001), *Petrology of gabbro-anorthosite massifs of Korosten pluton*, Avtoref. dys. of cand. geol. sci., Kyiv, 16 p. [in Ukrainian].
18. Mytrokhyn, O.V. (2011), *Anorthosite-rapakivi-granite complex of the Ukrainian Shield (geology, material composition and formation conditions)*, Avtoref. dys. of dokt. geol. sci., Kyiv, UA, 36 p. [in Ukrainian].
19. Mytrokhina, T.V. (2009), *The geological structure, composition and conditions of generation of titanium-bearing gabbroid intrusions of the Volyn megablock of the Ukrainian Shield*, Avtoref. dys. kand. heol. nauk, Kyiv, UA, 26 p. [in Ukrainian].

20. Ponomarenko, O.M., Zayats, O.V., Dovbush, T.I., Bezvynny, O.P. and Tsyba, M.M. (2011), *Geochem. and ore formation*, Vyp. 30, Kyiv, UA, pp. 18-26 [in Ukrainian].
21. Ponomarenko, O.M., Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2012), *The endogenous apatite-ilmenite deposits of the Ukrainian Shield (geochemistry, petrology and mineralogy)*, Knowledge publ., Donetsk, UA, 230 p. [in Ukrainian].
22. Sveshnikov, K.I. (1981), *Geol. Journ.*, No. 4, Kyiv, UA, pp. 62-68 [in Russian].
23. Sobolev, V.S. (1947), *Petrology of the eastern part of the complex Korosten pluton*, Lvovsk. Univ., Lvov, UA, 140 p. [in Russian].
24. Tarasenko, V.S. (1990), *Izv. Acad. Sci. SSSR*, No. 8, pp. 35-44 [in Russian].
25. Tkachenko, K.O. (2010), *Geological study of (1:200 000) of the territory of M-36-XXVI sheet (Smila), Kirovohrad and Cherkasy regions*, Cherkasy, UA [in Ukrainian].
26. Trypolsky, A.A., Kalyuzhnaya, L.G. and Omelchenko, V.D. (2000), *Geophys. Journ.*, No. 6, Kyiv, UA, pp. 121-137 [in Russian].
27. Trypolsky, A.A. and Sharov, N.V. (2004), *The lithosphere of the Precambrian shields of the Northern hemisphere of the Earth according to seismic data*, KarelNC RAS, Petrozavodsk, RU, 159 p. [in Russian].
28. Shestopalova, O.Ye. (2017), *The geochronology of the Korsun-Novomyrhorod Pluton*, Avtoref. dys. kand. heol. nauk, Kyiv, UA, 20 p. [in Ukrainian].
29. Scherbakov, I.B. (1975), *Petrography of Precambrian rocks of the central part of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 280 p. [in Russian].
30. Scherbakov, I.B. (2005), *Petrology of the Ukrainian Shield*, ZUKC publ., Lviv, UA, 366 p. [in Russian].
31. Yatsenko, V.G. (1996), *The structural-morphological and genetic types of graphite on the example of deposits of the Ukrainian Shield*, Avtoref. dys. kand. heol. nauk, Kyiv, UA, 24 p. [in Russian].
32. Ashwal, L.D. (1993), *Anorthosites. Minerals and rocks*, Vol. 21, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 83-218.
33. Ashwal, L.D., Wooden, J.L. and Emslie, R.F. (1986), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 50, pp. 2571-2585. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90211-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90211-5)
34. Barker, F., Wones, D.R., Sharp, W.N. and Desborough, G.A. (1975), *Precam. Res.*, Vol. 2(2), pp. 97-160. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(75\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0301-9268(75)90001-7)
35. Bogdanova, S.V., Pashkevich, I.K., Buryanov, V.B., Makarenko, I.B., Orlyuk, M.I., Skobelev, V.M., Starostenko, V.I. and Legostaeva, O.V. (2004), *Tectonophysics*, Vol. 381, pp. 5-27. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2003.10.023>
36. Charlier, B. (2007), *Petrogenesis of magmatic iron-titanium deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites*, Universite de Liege, 165 p.
37. Duchesne, J.-C., Shumlyansky, L.V. and Mytrokhyn, O.V. (2017), *Precam. Res.*, Vol. 299, pp. 58-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2017.07.018>
38. Emslie, R.F. (1978), *Precam. Res.*, Vol. 7, pp. 61-98. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(78\)90005-0](https://doi.org/10.1016/0301-9268(78)90005-0)
39. Fred, R., Heinonen, A. and Heinonen, J.S. (2020), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 175, pp. 85-111. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01726-9>
40. Longhi, J. (2005), *Lithos*, Vol. 83, pp. 183-198. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.03.009>
41. Longhi, J., Vander, Auwera J., Fram, M.S. and Duchesne, J.-C. (1999), *Journ. Petrol.*, Vol. 40, pp. 339-362. <https://doi.org/10.1093/ptroj/40.2.339>
42. Mitchell, J.N., Scoates, J.S. and Frost, C.D. (1995), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 119, pp. 166-180. <https://doi.org/10.1007/BF00307279>
43. Owens, B.E. and Dymek, R.F. (1992), *Canad. Mineral.*, Vol. 30(1), pp. 163-190.
44. Putirka, K., Johnson, M., Kinzler, R., Longhi, J. and Walker, D. (1996), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 123, pp. 92-108. <https://doi.org/10.1007/S004100050145>
45. Roeder, P.L. and Emslie, R.F. (1970), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 29, pp. 275-289.
46. Scoates, J.S. and Mitchell, J.N. (2000), *Econom. Geol.*, Vol. 95, pp. 677-701. <https://doi.org/10.2113/95.4.677>
47. Shumlyansky, L., Hawkesworth, C., Billström, K., Bogdanova, S., Mytrokhyn, O., Romer, R., Dhuime, B., Claesson, S., Ernst, R., Whitehouse, V. and Bilan, O. (2017), *Precam. Res.*, Vol. 292, pp. 216-239. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.02.009>
48. Vander, Auwera J., Bolle, O., Bingen, B., Liégeois, J.P., Bogaerts, M., Duchesne, J.-C., De Waele, B. and Longhi, J. (2011), *Earth Sci. Rev.*, Vol. 107, pp. 375-397. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.04.005>

Received 08.06.2021

S.G. Kryvdik, DrSc (Geology & Mineralogy), Prof.

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: kryvdik@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

O.V. Dubyna, DrSc (Geology), Ass. prof.

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology
Educational-scientific institute "Institute of Geology"

90, Vasylykivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022

E-mail: dubyna_a@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

P.F. Yakubenko, Chief Geologist

SE of PRJSC "Nadra of Ukraine" Tsentrukrgeologiya"

13, Tatynetska Str., Cherkasy, Ukraine, 18030

E-mail: yakubenkopf@gmail.com

PETROLOGICAL FEATURES OF KORSUN'-NOVOMYRHOROD ANORTHOSITE-RAPAKIVI GRANITE PLUTON

The Korsun'-Novomyrhorod pluton is the second after the Korosten one in terms of the scale of Proterozoic (1757-1748 Ma) anorthosite-rapakivi-granite magmatism in the Ukrainian Shield. According to geochronological data, pluton was formed as a result of multiple ascending and crystallization of basic to acidic melts. Differentiation of initial melts because to be responsible for gabbro-anorthosite and monzonites series crystallization. Whereas rapakivi granites, which are predominate in the modern erosion level, were formed from felsic magma not directly related with differentiation of basic melt. In view of the current level of mineralogical research, it is difficult to use modern geobarometry methods to reliably estimate the depth of rocks crystallization. At the same time, a number of factors (absence of volcanic and dike analogues of basic rocks, insignificant distribution of pegmatite bodies, predominance of high-Fe mafic minerals, absence of primary magnetite, etc.) indicate deeper conditions for rocks disclosed by modern erosional cut in comparison to similar Korosten pluton. Therefore, the liquid line of dissent, petrological and mineralogical features of the rocks can be explained by the reducing (low f_{O_2}) or abyssal conditions of their formation. It is possible that the deeper conditions of crystallization of parental melt are due to more distinctly developed syenitic trend of evolution with the appearance of high-Fe syenites during final stages. Preliminary data indicate on possibility of vertical layering of gabbro-anorthosite massifs, which manifested by increasing proportion of high-Fe basic rocks with depth. Available isotope-geochemical studies do not provide unambiguous data on regarding reservoirs of primary melts implaying both mantle and mixed mantle-crustal their origin. The evolution of the petrochemical features of basic rocks, in our opinion, is in better agreement with their formation as result of differentiation of the primary high-alumina tholeiitic melt, significantly contaminated by lower crustal material. This determined the subalkaline nature of basic rocks and a significant predominance of norites, in comparison to more typical gabbros, and monzonites. In contrast to the previously proposed hypotheses of the formation of intermediate rocks because of partial melting of felsic rocks by basic intrusions, or mingling of basic and acidic melts, some of petrochemical features and geological position can be satisfactorily explained by their crystallization from the residual melt.

Keywords: gabbro-anorthosite plutons, Korsun'-Novomyrhorod pluton, Ukrainian Shield, anorthosites, rapakivi, monzonites.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.050>
UDC 551.734.3 + 4 + 552.513

L.V. Shumlyanskyy, DrSc (Geology), Senior Research Fellow. Leading Researcher
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: lshumlyanskyy@yahoo.com; <http://orcid.org/0000-0002-6775-4419>

V. Kamenetsky, PhD, Professor
University of Tasmania, School of Natural Sciences
TAS 7001, Hobart, Australia
E-mail: dima.kamenetsky@utas.edu.au; <https://orcid.org/0000-0002-2734-8790>

B.V. Borodynya, Leading Engineer
State commercial enterprise "Pivdenukrgeologiya"
11, Chernyshevsky Str., Dnipro, Ukraine, 49000
E-mail: boris.priazov@gmail.com

AGE AND COMPOSITION OF ZIRCONS FROM THE DEVONIAN PETRIVSKE KIMBERLITE PIPE OF THE AZOV DOMAIN, THE UKRAINIAN SHIELD

Results of a study of U-Pb and Hf isotope systematics and trace element concentrations in five zircon crystals separated from the Devonian Petrivske kimberlite are reported in the paper. Four zircons have yielded Paleoproterozoic and Archean ages, while one zircon grain gave a Devonian age of 383.6 ± 4.4 Ma (weighted mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age). The Precambrian zircons have been derived from terrigenous rocks of the Mykolaivka Suite that is cut by kimberlite, or directly from the Precambrian rock complexes that constitute continental crust in the East Azov. The Devonian zircon crystal has the U-Pb age that corresponds to the age of kimberlite emplacement. It is 14 m.y. younger than zircon megacrysts found in the Novolaspa kimberlite pipe in the same area. In addition, Petrivske zircon is richer in trace elements than its counterparts from the Novolaspa pipe. Petrivske and Novolaspa zircons crystallized from two different proto-kimberlite melts, whereas the process of kimberlite formation was very complex and possibly included several episodes of formation of proto-kimberlite melts, separated by extended (over 10 M.y.) periods of time.

Keywords: kimberlite, zircon, Ukrainian Shield, U-Pb age, Hf isotopes, trace elements.

Introduction. Kimberlite magmas, being undersaturated in silica, do not crystallize zircons. However, so-called zircon megacrysts have been found in some of the kimberlite bodies, although their origin and connection to their host kimberlites remains highly controversial [5, 8–10, 17, 19]. Zircon megacrysts usually have alteration rims that indicate a lack of chemical equilibrium between zircons and their host kimberlite melts [9, 17, 21].

Zircons were found in Devonian kimberlite pipes and dykes that occur in the Eastern Azov area of the Ukrainian Shield, in a junction zone with the Paleozoic Donets Basin (Fig. 1). A detailed description of zircon megacrysts from the Novolaspa

kimberlite pipe and dyke, and a discussion of their age and origin can be found in [17, 21]. According to the available data, zircon megacrysts from the Novolaspa pipe and dyke crystallized at 397.0 ± 1.0 Ma [17]. However, this age is 14 m.y. older than the age of kimberlite emplacement as defined by phlogopite and whole-rock Rb-Sr isochron (384.7 ± 3.9 and 383.3 ± 3.8 Ma for kimberlites of the Pivdenna and Novolaspa pipes, respectively; [23]). In this brief communication, we report results of geochronological and geochemical studies of zircons from kimberlites of the Petrivske pipe and compare them with the results obtained for zircon megacrysts from the Novolaspa kimberlite.

C i t e: Shumlyanskyy, L.V., Kamenetsky, V. and Borodynya, B.V. (2021), Age and Composition of Zircons From the Devonian Petrivske Kimberlite Pipe of the Azov Domain, the Ukrainian Shield, *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 4, pp. 50–55. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.050>

Geological setting. Four kimberlite pipes (the Petrivske, Nadiya, Pivdenna, and Novolaspa ones) have been identified in the Eastern Azov area (Fig. 1). Their detailed description can be found in [21–23]. The stratigraphic age of the Azov kimberlites was defined as Frasnian (379–371 Ma). The Petrivske pipe occurs as a mushroom-shaped body with a surface exposure of 200 × 400 m. It cuts through sedimentary rocks of the Middle Devonian Mykolaivka Suite and is overlain by alkaline-mafic volcanic rocks of the Antonivka Suite (Middle-Late Devonian).

The Azov Domain of the Ukrainian Shield is composed predominantly of Archean rocks [1, 2, 6], whereas Paleoproterozoic rock complexes prevail in the eastern part of the Domain [15], which was intruded by the Devonian kimberlites. Archean (3130 to 2830 Ma) and Paleoproterozoic (2075 ± ± 9 Ma) detrital zircons were revealed in the Mykolaivka Suite sandstones, indicating a local source for these sediments [16].

Analytical methods. Zircons were analyzed by LA-ICP-MS: for U-Pb isotopes at the University of Tasmania, and for Hf isotopes and trace element concentrations at Curtin University, Western Australia. Zircon U-Pb geochronology was performed using an Agilent 7900 quadrupole ICP-MS coupled to a Coherent COMPex Pro 110 utilizing an ArF excimer laser, operating at a wavelength of 193 nm. Each analysis began with a 30-second analysis of the blank gas measurement followed by 30 seconds of acquisition time. Zircons were sampled on 30 μm spots using the laser at 5 Hz and approximately 2 J/cm² laser fluence. The detailed analytical method for U-Pb dating of zircon was outlined in [20].

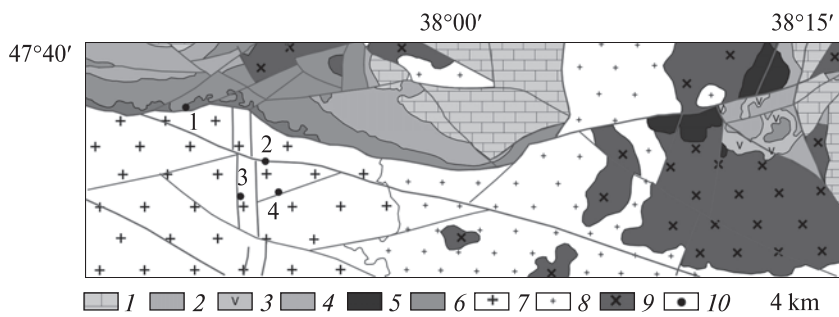
Trace element and Hf isotope data were acquired at the John de Laeter Centre, Curtin University, using a LASS NP11 + 7700 + SE RESOLUTION ex-

cimer laser operating at the following conditions: spot size 38 micron, laser frequency 10 Hz, and energy 3 j/cm². The Hf isotope composition was measured on a Nu Plasma II mass-spectrometer. Zircon crystals from the Mud Tank carbonatite were analyzed together with the samples to monitor the accuracy of the results. Zircons 91500, Plešovice, GJ-1, and R33 were also run as secondary reference standards. All reference material yielded ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf ratios within an uncertainty of their respective reported values. Trace element data were collected simultaneously with Hf isotope data. Zircon standard GJ-1 was utilized as the primary reference material for concentration determination and to correct for instrument drift, using ⁹¹Zr as the internal reference isotope and assuming 43.14% Zr in the unknowns. NIST SRM 612 was run as a secondary standard and yielded recommended values within 3% for all elements.

Results. Zircons found in kimberlites of the Petrivske pipe are quite big, reaching 200 μm in size. Most of the crystals, except crystal 5 in Figure 2, represent fragments of even bigger grains. However, all of them, except grain 3, do not fit the definition of zircon megacryst that usually occurs as rounded to semi-rounded crystals often covered by alteration rims and have either fine oscillatory banding or structureless interiors on CL images [5, 17, 19, 21].

Grain 1 has oscillatory zoning typical for igneous zircons; zircon 2 reveals a very bright in CL color which is not typical for kimberlite megacrysts; zircon 4 is represented by prismatic grain with well-developed zoning, and zircon 5 has a rounded appearance typical for detrital grains (Fig. 2). Only grain 3 has a dark appearance on the CL image and poorly developed oscillatory zoning. There are no alteration rims on any of the studied crystals.

Fig. 1. Simplified geological map of the junction zone of the Donets folded basin and Azov Domain of the Ukrainian Shield. 1–6 – Paleozoic (1 – Early Carboniferous, predominantly carbonate rocks; 2 – Late Devonian, predominantly terrigenous rocks with tuffite admixture; 3 – Late Devonian syenite and nepheline syenite; 4 – Middle-late Devonian, mafic-ultramafic volcanic rocks; 5 – Middle-late Devonian pyroxenites and ultramafic-alkaline rocks; 6 – Middle Devonian, mafic-ultramafic volcanic rocks with interlayers of terrigenous and carbonate rock); 7, 8 – Paleoproterozoic (7 – Khibodariivka complex (ca. 2040 Ma): granite, granosyenite, syenite, quartz monzonite; 8 – Anadol complex (ca. 2080 Ma): granite and migmatite); 9 – Archean: Maksymivka granodiorite association; 10 – kimberlite pipes (1 – Petrivske, 2 – Nadiya, 3 – Novolaspa, 4 – Pivdenna)



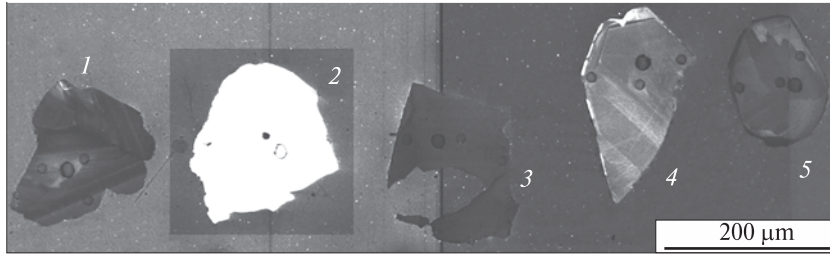


Fig. 2. CL images of zircons from kimberlites of the Petrivske pipe (1–5 — explanation in the text)

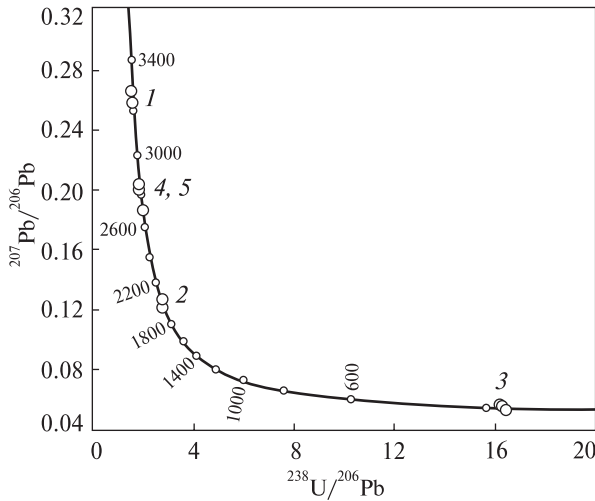


Fig. 3. Results of U-Pb dating of zircons from kimberlite of the Petrivske pipe. Zircon grain numbers are indicated

Four zircons separated from kimberlite of the Petrivske pipe yielded Paleoproterozoic (crystal 2) and Archean (crystals 1, 4 and 5) ages, while one zircon (crystal 3) gave a Devonian age (Fig. 3,

Table 1). The oldest grain yielded a weighted mean $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age of 3249 ± 37 Ma, two grains yielded a weighted mean $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age of 2841 ± 9 Ma and one Paleoproterozoic grain crystallised at 2030 ± 37 Ma. The single Devonian crystal was dated at 383.6 ± 4.4 Ma (weighted mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age).

The initial Hf isotope compositions were calculated accordingly to their crystallization ages. A single Hf isotope analysis was carried out on the young (383.6 ± 4.4 Ma) zircon crystal and the calculated initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio is 0.28276, and $\epsilon_{\text{Hf}} = 7.5$. In terms of Hf isotope composition, it fits zircon megacrysts found in the Novolaspa kimberlite [17]. Archean zircons yielded nearly chondritic ϵ_{Hf} values from 0 to 1, whereas Paleoproterozoic grains have $\epsilon_{\text{Hf}} = -5.0$ and -7.5 (Fig. 4, Table 1).

Archean and Proterozoic zircons found in the Petrivske kimberlite pipe differ markedly from the megacrystic zircons from the Novolaspa kimberlite [17] in terms of their chemical composition. They

Table 1. Results of U-Pb dating of zircons from kimberlites of the Petrivske pipe

Grain #	Position	Isotope ratios				Isotope ages, Ma $\pm 1 \sigma$						Concentrations, ppm				
		$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1 \sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1 \sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb	Th	U	Ti	Fe			
1	c	1.5340	0.01	0.2581	0.0017	3236	27	3244	49	3235	11	29.7	64.0	47.7	3.3	0.0
1	o	1.5459	0.01	0.2573	0.0018	3216	30	3237	46	3230	11	27.1	55.6	44.0	2.4	5.2
1	o	1.4991	0.01	0.2655	0.0015	3295	27	3320	47	3280	9	40.6	85.1	63.8	5.0	2.6
2	c	2.7717	0.03	0.1273	0.0022	1986	24	1988	40	2061	30	7.7	19.9	23.0	5.2	253.3
2	o	2.7690	0.04	0.1259	0.0024	1988	25	2003	49	2042	34	7.0	17.2	21.2	6.9	61.7
2	o	2.7153	0.03	0.1221	0.0022	2021	25	2038	42	1987	32	7.4	21.6	21.0	4.4	19.6
3	c	16.4338	0.19	0.0540	0.0012	381	4	386	6	370	50	11.3	478.9	192.9	14.2	2.3
3	o	16.3411	0.16	0.0556	0.0011	383	4	384	5	434	43	13.8	650.7	237.1	15.2	11.8
3	o	16.1988	0.15	0.0565	0.0011	386	4	385	5	470	44	11.0	466.9	187.7	13.5	11.2
4	c	1.8453	0.02	0.2003	0.0014	2791	23	2784	43	2829	11	29.5	46.0	57.1	2.8	2.6
4	o	1.7873	0.01	0.2010	0.0014	2865	24	2867	48	2834	11	29.8	42.8	55.8	3.3	5.0
4	o	1.9629	0.02	0.1859	0.0015	2654	22	2631	40	2707	14	31.5	58.6	64.7	3.7	7.6
5	c	1.7954	0.01	0.2037	0.0011	2854	22	2863	39	2856	9	75.9	115.3	142.9	6.0	0.0
5	o	1.8013	0.02	0.2020	0.0011	2847	25	2836	43	2843	9	56.7	54.2	107.0	6.7	2.5
5	o	1.7968	0.01	0.2015	0.0011	2852	22	2852	40	2838	9	80.7	102.9	152.0	6.3	1.5

Note. c — central part of the crystal; o — outer part of the crystal.

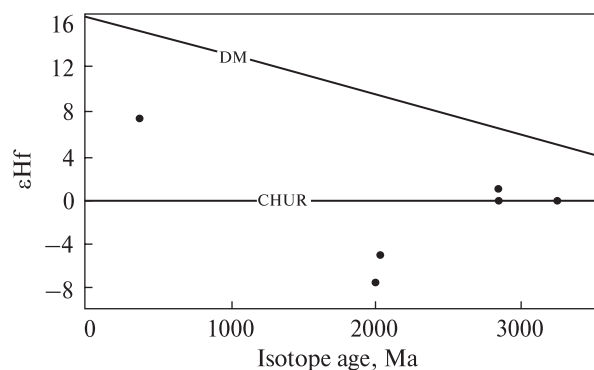


Fig. 4. Hf isotope composition in zircons from kimberlites of the Petrivske pipe

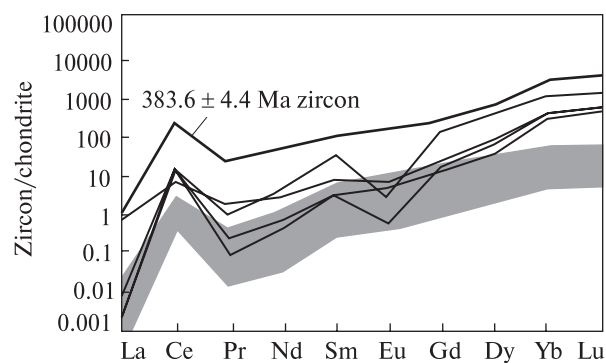


Fig. 5. Chondrite-normalized REE patterns in zircons from the Petrivske pipe. The shaded area indicates the composition of zircon megacrysts from the Novolaspa kimberlite [17]

Table 2. Hf isotope composition of zircons from kimberlites of the Petrivske pipe

Grain #	Age, Ma	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \pm \sigma$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_T$	ϵHf_T	$\pm 2\sigma$
1	3249	0.000299	0.010910	0.280704 ± 18	0.280685	0.1	1.3
2	2030	0.000432	0.016550	0.281362 ± 19	0.281345	-5.0	1.3
3	384	0.003882	0.154320	0.282783 ± 28	0.282755	7.5	2.0
4	2841	0.000413	0.013552	0.281005 ± 25	0.280982	1.0	1.7
5	2841	0.000770	0.031770	0.280994 ± 18	0.280952	-0.1	1.3

Table 3. Trace element composition of zircons from kimberlites of the Petrivske pipe, ppm

Grain #	Ti	Y	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U
1	3.2	332	1.3	0.001	12.38	0.01	0.29	0.78	0.05	5.62	27.36	104.43	21.22	10504	0.39	34.89	28.76
2	4.7	396	3.0	0.270	6.72	0.24	2.08	1.75	0.58	7.54	33.53	106.60	21.23	7164	0.63	28.18	27.23
3	15.7	2890	11.9	0.439	224.91	3.31	32.43	25.56	13.64	83.36	251.89	707.81	135.43	5138	1.17	488.48	195.36
4	4.0	195	1.4	0.001	12.34	0.03	0.50	0.83	0.41	4.00	15.08	76.92	17.90	6356	0.49	46.84	63.46
5	5.9	1345	1.4	0.003	14.50	0.14	3.05	7.97	0.26	43.60	142.51	292.74	53.33	10259	0.52	102.16	130.11

have higher concentrations of P (28–352 ppm), Y (195–1345 ppm), REE (Ce = 6.7 to 14.5 ppm, Yb = 76.9 to 292.7 ppm), Th (28–102 ppm) and U (27–130 ppm), whereas concentrations of Ti (2.8–5.2 ppm), Nb (1.3–3.0 ppm), Hf (0.64–1.05%) and Ta (0.4–0.6 ppm) are generally lower (Tables 2, 3). In contrast to the Devonian megacrysts, these zircons have more fractionated REE patterns (Fig. 5), and strong negative Eu/Eu* anomaly (0.04 to 0.7), but with even stronger positive Ce/Ce* anomalies (6 to 816).

As reported above, one zircon grain from the Petrivske pipe yielded a Devonian age of 383.6 ± 4.4 Ma, with an Hf isotope composition identical to zircons from the Novolaspa kimberlites. However, the Petrivske pipe zircon is significantly enriched in P, Nb, Th, U, Y and REE, but depleted in Ta and Hf.

Discussion. It is tempting to assume that studied Archean and Paleoproterozoic zircons were cap-

tured by emplacing kimberlites from the lower crust or lithospheric mantle. The ability of zircons to retain their old U–Pb isotope age at high mantle temperatures have been repeatedly discussed in the literature. For instance, [7, 13] suggested that the old ages will not survive the high temperatures, and the ages of mantle zircons found in kimberlites will correspond to the age of emplacement, i.e., to the cooling of zircons from the mantle temperature below the closing temperature in zircon. However, zircon ages much older than the kimberlite emplacement age have been reported in several studies [4, 10, 18] and explained by the low U and Th contents in kimberlitic zircon and a very slow diffusion rate for Pb [4, 9].

Zircons that yielded old ages in our study are different from their pristine mantle counterparts by their appearance and chemical composition. In fact, in terms of the chemistry, they fit zircons from syenites and felsic rocks [3]. Detrital zircons having

similar ages were found in sandstones of the Mykolaivka Suite [16], which are cut by the Petrivske kimberlite pipe. Hence, these old zircons could be derived from the Devonian sediments (as indicated, for instance, by the rounded shape of the crystal 5), or directly from the Paleoproterozoic and Archean rocks that are widely distributed in the area [1, 2, 15].

The single Devonian zircon found in the Petrivske kimberlite generally suits the definition of kimberlite megacryst. However, in contrast to zircon megacrysts found in the Novolaspa kimberlite pipe and dyke [17], zircon from the Petrivske pipe is much richer in most of the trace elements. Moreover, it is ca. 14 M.y. younger than zircons from the Novolaspa kimberlite, and its age fits the age of kimberlite emplacement [23].

Zircons do not crystallize directly from the kimberlitic melt as it is too poor in SiO₂. Moreover, zircon megacryst captured by kimberlite melt, usually reacts with it, indicating the lack of chemical equilibrium [9, 12, 17, 21]. According to the proto-kimberlite melt model [9, 11, 14], the emplacement of kimberlite was preceded by the primitive melt or metasomatizing fluid. A so-called "low-Cr mineral suite", including zircon, crystallized from this primitive melt or fluid. Later, they were captured and transported by kimberlite magmas.

This model was applied to the zircon megacrysts found in the Novolaspa kimberlite [17]. These authors established that zircon megacrysts are ca. 14 M.y. older than the age of the host kimberlite, demonstrating the lack of direct affinity between them. However, in case of the Petrivske kimberlite,

the single Devonian zircon is coeval to the kimberlite emplacement. The significant difference in the trace element composition suggests that Petrivske and Novolaspa zircon megacrysts crystallized from two different proto-kimberlite melts or fluids. Our data indicate that the process of kimberlite formation is very complex and may include several episodes of proto-kimberlite emplacement, separated by extended (over 10 M.y.) periods of time.

Conclusions. Zircon crystals separated from kimberlite of the Devonian Petrivske pipe (East Azov region of the Ukrainian Shield) have revealed wide variations in age, Hf isotope systematics and trace element composition. All of them, except one, do not fit the definition of zircon megacryst and have Paleoproterozoic to Archean ages. These zircons have possibly been derived from terrigenous rocks of the Mykolaivka Suite, which is cut by kimberlite, or directly from the Precambrian rock complexes that constitute continental crust in the East Azov.

The single Devonian zircon crystal has the U-Pb age that corresponds to the age of kimberlite emplacement, which is 14 m.y. younger than the age of zircon megacrysts found in the Novolaspa kimberlite pipe in the same area. In addition, Petrivske Devonian zircon is much richer in trace elements than zircon megacrysts from the Novolaspa pipe. Accordingly, we assume that Petrivske and Novolaspa zircon megacrysts crystallized from two different proto-kimberlite melts, whereas the process of kimberlite formation was very complex and included several episodes of proto-kimberlite emplacement, separated by long periods of time.

REFERENCES

1. Artemenko, G.V., Shumlyansky, L.V. and Shvaika, I.A. (2014), *Geol. Journ.*, No. 4, Kyiv, UA, pp. 91-102 [in Russian]. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2014.4.139191>
2. Artemenko, G.V., Shumlyansky, L.V., Wilde, S.A., Whitehouse, M.J. and Bekker, A.Yu. (2021), *Geol. Journ.*, No. 1, Kyiv, UA, pp. 3-16. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.1.216989>
3. Belousova, E., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y. and Fisher, N.L. (2002), *Contribs Mineral. Petrol.*, Vol. 143, pp. 602-622. <https://doi.org/10.1007/s00410-002-0364-7>
4. Belousova, E., Griffin, W.L., Shee, S.R., Jackson, S.E. and O'Reilly, S.Y. (2001), *J. Earth Sci.*, Vol. 48, pp. 757-765. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2001.485894.x>
5. Belousova, E.A., Griffin, W.L. and Pearson, N.J. (1998), *Mineral. Mag.*, Vol. 62, pp. 355-366. <https://doi.org/10.1180/002646198547747>
6. Claesson, S., Artemenko, G., Bogdanova, S. and Shumlyansky, L. (2019), *Archean crustal evolution in the Ukrainian shield*, in *Earth's oldest rocks, second edition*, in Martin J. van Kranendonk, Vickie Bennett, Elis Hoffmann (eds), Elsevier, 837-854.
7. Davies, G.R., Spriggs, A.J. and Nixon, P.H. (2001), *J. Petrol.*, Vol. 42, pp. 159-172. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.1.159>
8. Griffin, W.L., Pearson, N.J., Belousova, E., Jackson, S.E., van Acherbergh, E., O'Reilly, S.Y. and Shee, S.R. (2000), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, pp. 133-147. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00343-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00343-9)
9. Kamenetsky, V.S., Belousova, E.A., Giuliani, A., Kamenetsky, M.B., Goemann, K. and Griffin, W.L. (2014), *Chem. Geol.*, Vol. 383, pp. 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.008>

10. Kinny, P.D., Compston, W., Bristow, J.W. and Williams, I.S. (1989), *Kimberlites and Related Rocks*, in Ross, J., et al. (eds.), *Geol. Soc. Aust. Spec. Publ.*, Vol. 146, Blackwell, Melbourne, pp. 833-842.
11. Kopylova, M.G., Nowell, G.M., Pearson, D.G. and Markovic, G. (2009), *Lithos*, Vol. 112, pp. 284-295. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.06.008>
12. Kresten, P., Fels, P. and Berggren, G. (1975), *Mineral. Deposita*, Vol. 10, pp. 47-56. <https://doi.org/10.1007/BF00207460>
13. LeCheminant, A.N., Heaman, L.M., Kretschmar, U. and LeCouteur, P.C. (1997), *Extended abstracts, 7th Int. Kimberlite Conf.*, University of Cape Town, South Africa, pp. 486-488.
14. Pivin, M., Féménias, O. and Demaiffe, D. (2009), *Lithos*, Vol. 112, pp. 951-960. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.03.050>
15. Shcherbak, N.P., Artemenko, G.V., Lesnaya, I.M., Ponomarenko, A.N. and Shumlyansky, L.V. (2008), *Geochronology of the Early Precambrian of the Ukrainian Shield. Proterozoic*, Nauk. dumka publ., Kyiv, 240 p. [in Russian].
16. Shumlyansky, L.V., Hofmann, M., Borodynya, B.V. and Artemenko, G.V. (2021), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 3. pp. 85-90. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.03.085>
17. Shumlyansky, L.V., Kamenetsky, V.S., Tsymbal, S.M., Wilde, S.A., Nemchin, A.A., Ernst, R.E. and Shumlianska, L.O. (2021), *Lithos*, Vol. 406-407, 106528. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106528>
18. Simonetti, A., Neal, C.R. (2010), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 295, pp. 251-261. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2010.04.004>
19. Sun, J., Tappe, S., Kostrovitsky, S.I., Liu, C.Z., Skuzovatov, S.Yu. and Wu, F.Y. (2018), *Chem. Geol.*, Vol. 479, pp. 228-240. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.013>
20. Thompson, J.M., Meffre, S. and Danyushevsky, L. (2018), *Journ. Anal. At. Spectrom.*, Vol. 33, pp. 221-230. <https://doi.org/10.1039/C7JA00357A>
21. Tsymbal, S.N., Kremenetskiy, A.A., Sobolev, V.B. and Tsymbal, Yu.S. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 1, Kyiv, UA, pp. 41-62 [in Russian].
22. Tsymbal, S.N., Tatarintsev, V.I. and Knyazkov, A.P. (1996), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 18, No. 5, Kyiv, UA, pp. 18-45 [in Russian].
23. Yutkina, E.V., Kononova, V.A., Bogatkov, O.A., Knyazkov, A.P., Kozar, N.A., Ovchinnikova, G.V. and Levsky, L.K. (2004), *Petrology*, Vol. 12, pp. 134-148. <https://doi.org/10.1134/S0869591107040017>

Received 21.09.2021

Л.В. Шумлянський, д-р геол. наук, пров. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

E-mail: lshumlyanskyu@yahoo.com; <http://orcid.org/0000-0002-6775-4419>

В. Каменецький, канд. геол.-мін. наук, професор

Університет Тасманії, Школа природничих наук

TAS 7001, Hobart, Австралія

E-mail: dima.kamenetsky@utas.edu.au; <https://orcid.org/0000-0002-2734-8790>

Б.В. Бородиня, провідний інженер

Казенне підприємство "Південукргеологія"

49000, м. Дніпро, Україна, вул. Чернишевського, 11

E-mail: boris.priazov@gmail.com

ВІК ТА СКЛАД ЦИРКОНІВ З ДЕВОНСЬКОЇ КІМБЕРЛІТОВОЇ ТРУБКИ ПЕТРІВСЬКЕ, ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ

Викладено результати дослідження U-Pb і Hf ізотопних систем та визначення вмісту рідкісних елементів у п'яти кристалах циркону з девонської кімберлітової трубки Петрівське. Чотири кристали мають палеопротерозойський та архейський вік, тоді як один кристал має девонський вік в $383,6 \pm 4,4$ млн рр. (середньозважений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ вік). Циркони докембрійського віку походять з теригенних порід миколаївської світи, які січуться кімберлітами, або ж безпосередньо з докембрійських породних комплексів, які складають континентальну кору Східного Приазов'я. Кристал циркону девонського віку має U-Pb вік, який відповідає часу вкорінення кімберліту. Він на 14 млн рр. молодший, ніж мегакристи циркону, виявлені в Новоласпінській кімберлітовій трубці, розташованій неподалік. Окрім того, циркони з Петрівської трубки мають вищу концентрацію рідкісних елементів, ніж циркони з Новоласпінської трубки. Циркони з цих двох трубок кристалізувалися з двох різних протокімберлітових розплавів, тоді як процес формування кімберлітів був дуже складним і, можливо, охоплював декілька епізодів утворення протокімберлітових розплавів, які відокремлені тривалими (більше 10 млн рр.) відтинками часу.

Ключові слова: кімберліт, циркон, Український щит, U-Pb вік, ізотопи Hf, рідкісні елементи.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.056>
УДК 550.93

Л.М. Степанюк, д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, проф., заст. дир.
E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

Н.М. Коновал, канд. геол. наук, наук. співроб.
E-mail: nasa246@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-5645-0110>

Т.І. Довбуш, наук. співроб.
E-mail: tetyana.dovbush1@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3512-3313>

О.В. Ковтун, мол. наук. співроб., пров. інженер-геолог
E-mail: kovtun85@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-0475-8778>

О.Б. Висоцький, наук. співроб.
E-mail: alek.vysotsky@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-3542-4685>

В.П. Снісар, канд. геол.-мін. наук, в. о. зав. від.
E-mail: v.snisar@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-3482-0563>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

УРАН-СВИНЦЕВИЙ ВІК ГРАНІТІВ КІРОВОГРАДСЬКОГО МАСИВУ (ІНГУЛЬСЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

Об'єктом дослідження є порфіроподібні біотитові гранатвмісні граніти (пр. КВ-5-1), розкриті Соколівським кар'єром, що розташований в південно-західному (Соколівське) передмісті м. Кропивницький. Метою дослідження є визначення віку гранітів Кіровоградського масиву за допомогою U-Pb ізотопного методу за монацитом. Вік гранітів Кіровоградського масиву за допомогою методу U-Pb з використанням монациту поки не визначений. Результат дослідження показав, що порфіроподібні граніти Кіровоградського масиву сформувалися 2034 млн рр. тому. U-Pb вік порфіроподібних гранітів Кіровоградського масиву, розкритих Соколівським кар'єром, значимо менший, порівняно з U-Pb віком гранітів, поширених в інших частинах цього масиву. Це може бути зумовлено багатозафазним формуванням Кіровоградського масиву, як наприклад, Новоукраїнський та деякі масиви гранітів житомирського комплексу Волинського мегаблоку.

Ключові слова: Соколівський кар'єр, монацит, уран-свинцевий ізотопний метод.

Вступ. Кіровоградські граніти мають ультраметаморфічний генезис і сформувалися за рахунок метаморфічних порід інгуло-інгулецької серії [3, 15]. Граніти складають ряд крупних масивів — Кіровоградський, Долинський, Вознесенський, Чигиринський та інші, і невеликі, переважно конформні, тіла серед суперкрус-тальних утворень інгуло-інгулецької серії. Серед кіровоградських гранітів розрізняють два основних петротипи: 1) сірі та рожево-сірі порфірові біотитові, гранат-біотитові та роговообманко-біотитові граніти "кіровоградського типу" та 2) рівномірнозернисті граніти "жито-

мирського типу", які мають схожий склад і час-то поступові контакти з порфіровими граніта-ми. Поширеними є жильні утворення, насамперед апліти й аплітпегматоїдні граніти, які подекуди складають цілі поля, нерідко є панівним петротипом у невеликих масивах (антиклінальних підняттях), наприклад Криничу-вацький, Лисогірський масиви та інші.

Ізотопний вік кіровоградських гранітів, визначений за допомогою уран-свинцевого ізотопного методу за цирконом, лежить в межах 2065—2020 млн рр. [11, 14]. Значно вужчий віковий інтервал формування цих гранітів отри-

Цитування: Степанюк Л.М., Коновал Н.М., Довбуш Т.І., Ковтун О.В., Висоцький О.Б., Снісар В.П. Уран-свинцевий вік гранітів Кіровоградського масиву (Інгульський мегаблок Українського щита). *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 56—62. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.056>

мано цим же методом за монацитом — 2045—2020 млн рр.: порфіроподібний граніт Долинського масиву — $2021,9 \pm 1,5$ млн рр. [6]; порфіроподібний граніт Вознесенського масиву — $2034 \pm 6,6$ млн рр. [7]; порфіроподібний граніт Чигиринського масиву — 2040 ± 1 млн рр. [9]; неяснопорфіроподібні граніти березівського типу — 2040 ± 2 млн рр. [5]; порфіроподібні граніти Липнязького масиву — 2030 ± 3 млн рр. [20]; пегматоїдні граніти Липнязького масиву — 2026 ± 3 млн рр. [20]; неяснопорфіроподібний граніт Табурищенського масиву — 2033 ± 1 млн рр. [20]; пегматоїдний граніт Табурищенського масиву — 2031 ± 1 млн рр. [20]; рівномірнозернистий граніт Павлівського масиву — 2039 ± 1 млн рр. [19]; аплітпегматоїдні граніти Лисогірського масиву — 2029 ± 3 млн рр. [4]; аплітпегматоїдні граніти Криничувацького масиву — 2040 ± 2 млн рр. [19]; аплітоїдний граніт Звенигородсько-Олександрівського масиву — 2042 ± 4 млн рр. [19]. Граніти дрібних тіл Новоолександрівської ділянки: граніт порфіроподібний — $2043,2 \pm 2,0$ млн рр. [10]; граніт рівномірнозернистий — 2041 ± 3 млн рр. [10]; граніт аплітпегматоїдний — $2030,0 \pm 1$ млн рр. [10]. Граніти дрібних тіл Новгородківського кар'єру [8]: граніт порфіроподібний — 2040 ± 3 млн рр.; граніт середньо-крупнозернистий — 2035 ± 1 млн рр.; граніт крупно-середньозернистий — 2029 ± 6 млн рр.

Вік гранітів Кіровоградського масиву уран-свинцевим ізотопним методом за монацитом дотепер не визначався.

Мета роботи — визначити вік гранітів Кіровоградського масиву, поширених в Соколівському кар'єрі, за допомогою U-Pb ізотопного методу за монацитом.

Об'єкти та методи досліджень. Об'єктом дослідження є порфіроподібні біотитові гранатвмісні граніти (пр. КВ-5-1, колекція К.Ю. Єсипчука), розкриті Соколівським кар'єром, що розташований у південно-західному (Соколівське) передмісті м. Кропивницький. Монацити вивчені нами за допомогою класичного уран-свинцевого ізотопного методу у відділі радіогеохронології Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України.

Для визначення часу формування Кіровоградського масиву вручну під бінокуляром із різних розмірних фракцій відібрано мультизернові наважки кристалів циркону та мона-

циту із порфіроподібного біотитового граніту (пр. КВ-5-1). Методику хімічного підготовки, за яким готувалися зразки цирконів та монацитів для маспектрометричного аналізу, описано в роботах [13, 16]. Для визначення вмісту урану та свинцю в цирконах використали змішаний $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$ трасер, монациту — $^{235}\text{U} + ^{206}\text{Pb}$ трасер.

Ізотопні дослідження свинцю та урану виконано на восьмиколекторному маспектрометрі MI-1201 AT в мультиколекторному статичному режимі; математичне оброблення експериментальних даних — за програмами Pb Dat і ISOPLOT [17, 18]. Похибки визначення віку наведено за 2σ . Для перевірки метрологічних характеристик методу використали стандарт циркону ІГМР-1 [1].

Геологічна ситуація. Кіровоградський (Кіровоградсько-Бобринецький, за [2, 15]), масив витягнутий з півночі на південь на 80 км, шириною від 10 км на півночі та до 25 км на півдні. Водночас власне Кіровоградський масив простягається на 50 км уздовж східного контакту Новоукраїнського масиву, на півдні змикається з Бобринецьким масивом, що має площу 385 км^2 . Кіровоградський масив — тіло, що згідно залягає серед порід, які його вміщують, та оточене мігматитами та гнейсами. Порфіроподібні граніти складають його центральну частину та займають близько половини його площі [15].

Результати та їх обговорення. *Граніт порфіроподібний (пр. КВ-5-1).* Порода світла, сіро-рожева з крупнозернистою порфіроподібною структурою (рис. 1). Порфіроподібні виділен-



Рис. 1. Світло-рожевий порфіроподібний біотитовий граніт, Кіровоградський масив, пр. КВ-5-1, Соколівський кар'єр

Fig. 1. Light pink porphyry-bearing biotite granite, Kirovohrad massif, sample KB-5-1, Sokolivka quarry

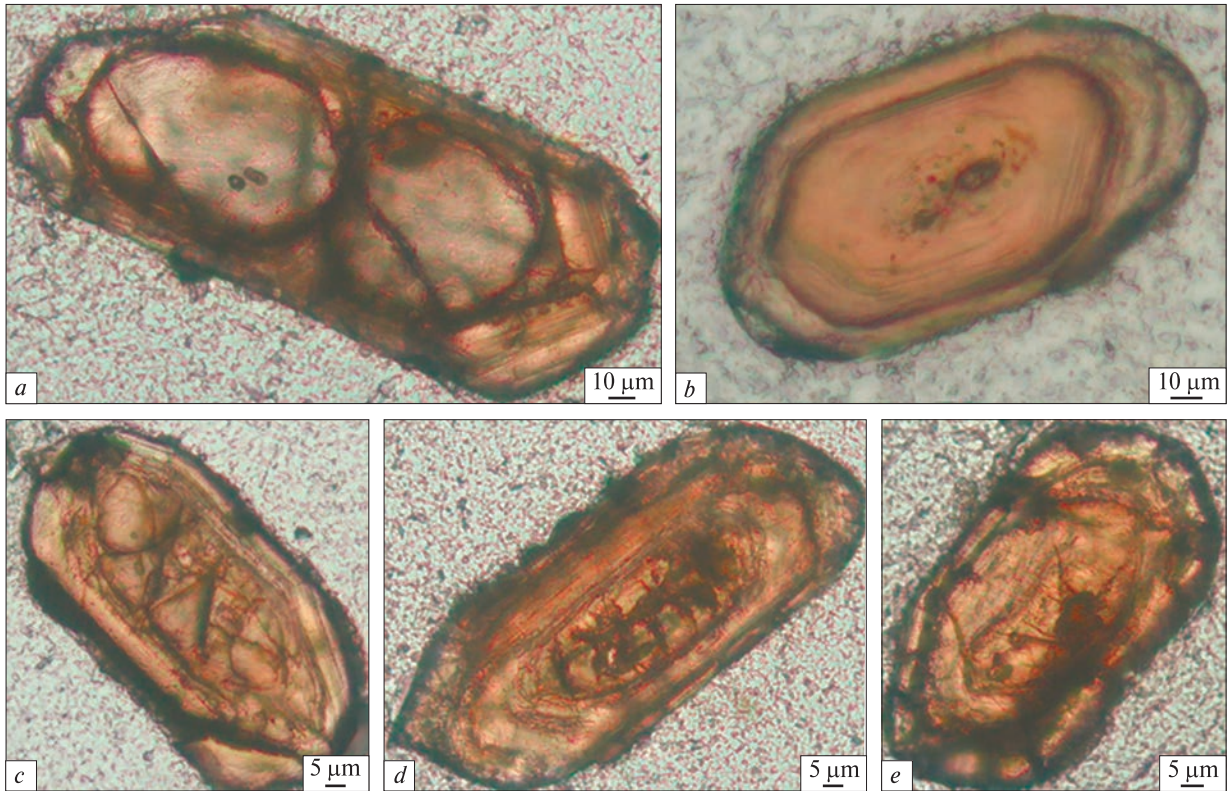


Рис. 2. Мікрофотографії зрізів кристалів циркону із порфіроподібного граніту Кіровоградського масиву, пр. КВ-5-1, поляризаційний мікроскоп, ніколі +

Fig. 2. Micrographs of sections of zircon crystals from porphyry-like granite of the Kirovohrad massif, sample KB-5-1, polarizing microscope, nicole +

ня представлені світлим жовто-рожевим калієвим польовим шпатом, розмір якого досягає 5–6 см у довжину і 1 см у перетині. Кількість порфіроподібних виділень 40–50 %, розташовуються в зразку хаотично, але ділянками спостерігається слабо виражена орієнтація.

Основна маса породи складена дрібнозернистим польовим шпатом (КПШ — 45–55 %, плагіоклазом — 15–20 %, кварцом — 30 %, хлоритом, що замінив біотит, — 5 % та поодинокими зернами гранату — до 1 %. З акцесорних мінералів трапляються циркон, монацит, апатит.

Хімічний склад граніту, %: SiO_2 — 71,47, TiO_2 — 0,31, Al_2O_3 — 14,6, Fe_2O_3 — 0,58, FeO — 1,29, MnO — 0,01, MgO — 0,17, CaO — 1,04, Na_2O_3 — 3, K_2O — 6,21, P_2O_5 — 0,14, H_2O^+ — <0,01, H_2O^- — 0,09, в. п. п. — 0,64, Li_2O — 0,04, сума — 99,59, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}_3$ — 9,21, $\text{Na}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ — 0,48, $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ — 73,2.

Калієвий шпат представлений крупними таблитчастими зернами двох типів. Перший — пертитовий калішпат утворює ідіоморфні таблички. Пертити тонковолокнисті, розташову-

ються паралельно один до одного. Другий тип — мікроклін зі слабо вираженою двійниковою ґраткою.

Плагіоклаз наявний переважно у вигляді ідіоморфних таблитчастих зерен з тонкими полісинтетичними двійниками. На контакті з КПШ подекуди розвиваються мірмекіти. Зерна помітно пелітизовані.

Кварц сірий з блакитним відтінком. Розподілений по шліфу нерівномірно, часто зібраний в скупчення. Зерна ксеноморфні, із звивистими контурами і хвилястим згасанням. Скупчення виповнюють проміжки між крупними кристалами кварцу і КПШ.

Біотит практично повністю заміщений хлоритом, має зеленкуватий відтінок. Розмір зерен досягає 2–5 мм.

Гранат в породі виповнює крупні, від 5 до 10 мм, зерна, розбиті тріщинками.

Кристали циркону представлені переважно коричневими (від світло-дотемно-коричневих) прозорими та напівпрозорими призматичними, зрідка видовженопризматичними кристалами, в ограненні головок яких беруть участь

грані як тупих (переважають), так і гострих біпірамід. Для більшості кристалів характерні заокруглені контури головок (рис. 2).

За результатами вивчення внутрішньої будови кристалів циркону з'ясовано, що вони утворені трьома генераціями циркону. Найдавнішу генерацію (циркон 1) репрезентують незональні (різко переважають) ядра, які характеризуються сильно заокругленими контурами та досить виразно проявленою автономною тріщинуватістю, яка не виходить за їх контури (рис. 2, a, c–e). Другу генерацію циркону представлено тонкозональним коричневим цирконом, який наростає на циркон 1, зрідка складає майже весь об'єм кристалів (рис. 2, b). Третя генерація циркону азональна, утворює тонкі облямівки (оболонки), інколи не повні (рис. 2, d), навколо циркону двох перших генерацій (рис. 2).

Монацит представлений переважно (≈95 %) сірувато-жовтими, коричнюватого-жовтими на-

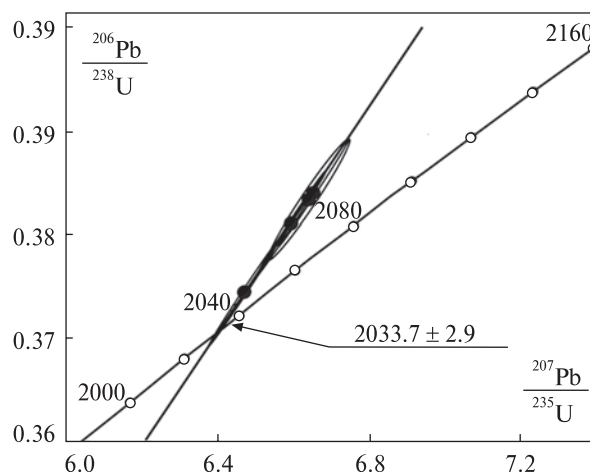


Рис. 3. U-Pb діаграма з конкордією для монациту із порфіроподібного граніту Кіровоградського масиву, пр. KB-5-1, Соколівський кар'єр

Fig. 3. U-Pb diagram from concordia for monazite from porphyry-like granite of the Kirovohrad massif, sample KB-5-1, Sokolivka quarry

Таблиця 1. Вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в коричневих кристалах циркону та монациту із порфіроподібного граніту, пр. KB-5-1, Соколівський кар'єр, м. Кропивницький

Table 1. Content of uranium, lead and isotopic composition of lead in brown crystals of zircon and monazite from porphyry-like granite, sample KB-5-1, Sokolivka quarry, Kropyvnytsky city

Фракція мінералу	Вміст, ppm		Ізотопні співвідношення					Вік, млн pp.			D, %
	U	Pb	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	
+0,05 Zr	1362	414,6	2639	7,7393	16,250	0,29555	5,0657	1669	1830	2019,0 ± 0,6	17,3
+0,07 Zr	920,8	270,3	2060	7,6225	14,346	0,28214	4,8581	1602	1795	2027,1 ± 0,6	21,0
-0,004 Mz	4153	7661	1163	7,3389	0,2481	0,40638	7,0036	2198	2112	2028,7 ± 1,6	-8,3

Примітка. Поправка на звичайний свинець уведена за Стейсі та Крамерсом на вік 2030 млн pp.

Note. The common lead was corrected according to the Stacey and Kramers for the age of 2030 Ma.

Таблиця 2. Вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в монациті із граніту, пр. KB-5-1, м. Кропивницький, Соколівський кар'єр

Table 2. Depending on the country, lead and isotopic storage of lead in monazite from granite, sample KB-5-1, Kropyvnytsky city, Sokolivka quarry

Фракція мінералу	Вміст, ppm		Ізотопні співвідношення					Вік, млн pp.			D, %
	U	Pb	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	
1	5677	9648	3720	7,7483	0,25292	0,38403	6,6520	2095	2066	2037,6 ± 5,1	-2,8
2	6502	10860	3970	7,7712	0,25624	0,38143	6,5987	2083	2059	2035,4 ± 2,1	-2,3
3	6207	10174	4230	7,7761	0,26421	0,38341	6,6394	2092	2065	2037,2 ± 2,3	-2,7
4	7229	11543	9040	7,8889	0,26433	0,37450	6,4763	2051	2043	2034,7 ± 1,4	-0,8

Примітка. Поправка на звичайний свинець уведена за Стейсі та Крамерсом на вік 2030 млн pp.: 1–4 —мультизернові наважки розмірних фракцій сірувато-жовтих та коричнюватого-жовтих напівпрозорих, переважно дискіподібних, кристалів монациту, отриманих скочуванням похилою площиною.

Note. The common lead was corrected according to the Stacey and Kramers for the age of 2030 Ma: 1–4 — multicomponent piles of small fractions of gray-yellow and brown-brown yellow translucent, in the overwhelming majority of cases, most artifacts, monazite crystals taken out from the woolen area.

півпрозорими дископодібними кристалами з шагреневою поверхнею. Менш поширеними є пампушкоподібні зерна. Значна кількість кристалів на поверхні містить численні дрібні вclusions чорного (можливо, рудного) мінералу. Водночас середня частина кристалів має світле жовте забарвлення. Кристали монациту з численними вclusions на поверхні практично не є прозорими.

У значно меншій кількості (орієнтовно 5 %) присутні досить дрібні (<0,040 мм) світло-жовті прозорі диско- та пампушкоподібні кристали, у більшості із яких поверхня також шагренева, в поодиноких — гладенька блискуча.

Вік граніту визначали в два етапи. На першому етапі датували дві мультизернові наважки коричневих прозорих кристалів циркону (типу рис. 2, *b*), відібраних вручну під бінокляром та одну мультизернову наважку дрібних світло-жовтих прозорих кристалів монациту. Результати аналітичних досліджень наведено в табл. 1.

Як видно із отриманих даних табл. 1, за ізотопним відношенням $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ і циркони, і монацити із порфіроподібного граніту Соколівського кар'єру мають значимо менший вік, ніж вік гранітів Кіровоградського масиву, отриманих за цирконом: 2065 ± 20 млн рр. [12]; 2062 ± 11 млн рр. й 2056 ± 11 млн рр. [11], та добре збігається з віком гранітів Бобринецького масиву — 2026 ± 20 млн рр. [12].

На другому етапі вік визначали за мультизерновими наважками сірувато-жовтих та коричнювато-жовтих напівпрозорих кристалів монациту. Аналітичні результати наведено в табл. 2.

Вік монациту, за верхнім перетином конкордії дискордією, розрахованою за даними, наведеними в табл. 2, становить $2033,7 \pm 2,9$ млн рр. (рис. 3) та 193 ± 220 млн рр., за нижнім, $\text{СКЗВ} = 0,37$. Вік, розрахований за ізотопним відношенням $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — $2035,5 \pm 2,9$ млн рр.

Як видно з табл. 1, 2, циркони і монацити із гранітів, поширених в Соколівському кар'єрі, мають близький вік (за відношенням $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), що дає змогу отриманий за монацитом вік прийняти за вік вмісного граніту.

Отже, U-Pb вік порфіроподібних гранітів Кіровоградського масиву, розкритих Соколівським кар'єром, значимо менший, порівняно з U-Pb віком гранітів, поширених в інших частинах цього масиву. Це, на нашу думку, може бути зумовлений багатофазним формуванням Кіровоградського масиву, наприклад, як Новоукраїнський та деякі масиви гранітів житомирського комплексу Волинського мегаблоку.

Висновки: 1. Порфіроподібні граніти Кіровоградського масиву, розкриті Соколівським кар'єром, сформувалися 2034 млн рр. тому.

2. Кіровоградський масив є багатофазним плутоном, Соколівським кар'єром розкрита пізніша фаза гранітів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бартницький Е.Н., Бибикова Е.В., Верхогляд В.М., Легкова Г.В., Скобелев В.М., Терец Г.Я. ИГМР-1. Международный стандарт циркона для уран-свинцовых изотопных исследований. *Геохимия и рудообразование*. 1995. Вып. 21. С. 164—167.
2. Гранитоидные формации Украинского щита. Щербак И.Б., Есипчук К.Е., Орс В.И., Усенко И.С., Бартницький Е.Н., Голуб Е.Н., Горлицкий Б.А., Кириллов С.П., Забияка Л.И., Царовский И.Д., Осадчий В.К. Киев: Наук. думка, 1984. 192 с.
3. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита. Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М., Щербак М.П., Глеваський Є.Б., Скобелев В.М., Дранник А.С., Гейченко М.В. Київ: УкрДГРІ, НСК України, 2004. 30 с.
4. Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Бондаренко С.М., Сьомка В.О., Грінченко О.В., Скуратівський С.Є. Уран-свинцева геохронологія порід калій-уранової формації Інгульського мегаблоку Українського щита. *Мінерал. журн.* 2012. 34, № 3. С. 55—63. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Степанюк Л.М., Бондаренко С.М., Іванов Б.Н., Довбуш Т.І., Курило С.І., Сьомка В.О., Шестопалова О.Є. Геохронологія Ватутінського уранового родовища (Інгульський мегаблок Українського щита). *Геохімія та рудоутворення*. 2014. Вип. 34. С. 18—25. <https://doi.org/10.15407/gof.2014.34.018>
6. Степанюк Л.М., Курило С.І. Довбуш Т.І. Уран-свинцева геохронологія за монацитом гранітів Долинського масиву Інгульського мегаблоку Українського щита. *Вісн. НАН України*. 2015. № 10. С. 46—49. <https://doi.org/10.15407/visn2015.10.046>
7. Степанюк Л.М., Сьомка В.О., Курило С.І., Донський М.О., Бондаренко С.М., Довбуш Т.І. Уран-свинцевий ізотопний вік гранітів Вознесенського масиву (Інгульський мегаблок Українського щита). *Допов. НАН України*. 2016. № 8. С. 79—84. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.08.079>
8. Степанюк Л.М., Курило С.І., Сьомка В.О., Бондаренко С.М., Коваленко О.О., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б. Особливості U-Pb ізотопних систем цирконів і монацитів асоціації граніт — "ксеноліт": петрологічні та геологічні наслідки. *Мінерал. журн.* 2017. 39, № 1. С. 63—74. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.01.063>

9. Степанюк Л.М., Коновал Н.М., Висоцький О.Б., Довбуш Т.І., Білан О.В. Уран-свинцевий вік гранітів Чигиринського масиву. *Геохімія та рудоутворення*. 2020. Вип. 41. С. 77–82. <https://doi.org/10.15407/gof.2020.41.077>
10. Степанюк Л.М., Курило С.І., Ковтун О.В., Довбуш Т.І., Висоцький О.Б. Уран-свинцева геохронологія за монацитом двопольовошпатових гранітів Інгульського мегаблоку (Український щит). *Мінерал. журн.* 2021. 43. № 2. С. 49–57. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.02.049>
11. Шумлянський Л.В., Петренко О.В. Палеопротерозойський гранітоїдний магматизм Інгульського району Українського щита. *Геол.-мінерал. вісн. Криворіз. нац. ун-ту*. 2015. 33, № 1. С. 80–87.
12. Щербак Д.Н., Пономаренко А.Н., Макаренко І.Д. Геохронологія гранітоїдів Інгуло-Ингулецкого мегаблоку Українського щита. *Геохимия и рудообразование*. 1995. Вип. 1. С. 74–88.
13. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Бартницкий Е.Н., Верхогляд В.М., Комаристый А.А., Лесная И.М., Мицкевич Н.Ю., Пономаренко А.Н., Скобелев В.М., Щербак Д.Н. Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1989. 144 с.
14. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н., Шумлянський Л.В. Геохронологія раннього докембрія Українського щита. Протерозой. Киев: Наук. думка, 2008. 240 с.
15. Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. Львов: ЗУКЦ, 2005. 366 с.
16. Krough T.E. A law contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination. *Geochim. et. Cosmochim. Acta*. 1973. 37, № 3. P. 485–494. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90213-5)
17. Ludwig K.R. Pb Dat for MS-DOS, version 1.06. U.S. *Geol. Survey Open-File Rept*. 1989. № 88. 542. P. 40.
18. Ludwig K.R. ISOPLOT for MS-DOS, version 2.0. U.S. *Geol. Survey Open-File Rept*. 1990. № 88. 557. P. 38.
19. Stepanyuk L.M., Kurylo S.I., Dovbush T.I., Hrinchenko O.V., Syomka V.O., Bondarenko S.M., Shumlyansky L.V. Geochronology of Granitoids of the Eastern Part of the Inhul Region (the Ukrainian Shield). *Geochemistry and ore formation*. 2017. 38. P. 3–13. <https://doi.org/10.15407/gof.2017.38.003>
20. Stepanyuk L., Hrinchenko O., Slobodian B., Semka V., Kurylo S., Dovbush T. Geochronology of lithium-bearing granitoids of Ingul megablock (Ukrainian Shield). *Visn. Taras Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv. Geology*. 2018. Iss. 3(82). P. 23–28. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.82.03>

Надійшла 08.07.2021

REFERENCES

1. Bartnitskiy, E.N., Bibikova, E.V., Verhoglyad, V.M., Legkova, G.V., Skobelev, V.M. and Terets, G.Ya. (1995), *Geochemistry and ore formation*, Vol. 21, Kyiv, UA, pp. 164–167 [in Russian].
2. Shcherbakov, I.B., Yesypchuk, K.Yu., Orsa, V.I., Usenko, I.S., Bartnitskiy, E.N., Holub, E.N., Horlitskiy, B.A., Kirillov, S.P., Zabiya, L.I., Tsarobsky, I.D. and Osadchy, V.K. (1984), *Granitoid formations of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 192 p. [in Russian].
3. Yesypchuk, K.Yu., Bobrov, O.B., Stepanyuk, L.M., Shcherbak, M.P., Glevasskiy, Ye.B., Skobelev, V.M., Drannik, V.S. and Geichenko, M.V. (2004), *Correlated Chronostratigraphic Chart of Early Precambrian of the Ukrainian Shield (chart and explanatory note)*, UkrDGRI publ., Kyiv, UA, 30 p. [in Ukrainian].
4. Stepanyuk, L.M., Dovbush, T.I., Bondarenko, S.M., Syomka, V.O., Grinchenko, O.V. and Skurativskiy, S.Ye. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 3, Kyiv, UA, pp. 55–63 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Stepanyuk, L.M., Bondarenko, S.M., Ivanov, B.N., Dovbush, T.I., Kurylo, S.I., Syomka, V.O. and Shestopalova, E.E. (2014), *Geochemistry and ore formation*, Vol. 34, pp. 18–25 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/gof.2014.34.018>
6. Stepanyuk, L.M., Kurylo, S.I. and Dovbush, T.I. (2015), *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 10, pp. 46–49 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/visn2015.10.046>
7. Stepanyuk, L.M., Syomka, V.O., Kurylo, S.I., Donskoy, N.A., Bondarenko, S.M. and Dovbush, T.I. (2016), *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 8, pp. 79–84 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.08.079>
8. Stepanyuk, L.M., Kurylo, S.I., Syomka, V.O., Bondarenko, S.M., Kovalenko, O.O., Dovbush, T.I. and Vysotskiy, O.B. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 1, Kyiv, UA, pp. 63–74 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.01.063>
9. Stepanyuk, L.M., Konoval, N.M., Vysotskiy, O.B., Dovbush, T.I. and Bilan, O.V. (2020), *Geochemistry and ore formation*, Vol. 41, pp. 77–82 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/gof.2020.41.077>
10. Stepanyuk, L.M., Kurylo, S.I., Kovtun, O.V., Dovbush, T.I. and Vysotskiy, O.B. (2021), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 43, No. 2, Kyiv, UA, pp. 49–57 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.02.049>
11. Shumlyansky, L.V. and Petrenko, O.V. (2015), *Geology and Mineralogy Bull. of Kryvyi Rih Nat. Univ.*, Vol. 33, No. 1, Kryvyi Rih, UA, pp. 80–87 [in Ukrainian].
12. Shcherbak, D.N., Ponomarenko, A.N. and Makarenko, I.D. (1995), *Geochemistry and ore formation*, Vol. 1, Kyiv, UA, pp. 74–88 [in Russian].
13. Shcherbak, N.P., Artemenko, G.V., Bartnitskiy, E.N., Verkhoglyad, V.M., Komaristy, A.A., Lesnaya, I.M., Mitskevich, N.Yu., Ponomarenko, A.N., Skobelev, V.M. and Shcherbak, D.N. (1989), *Geochronological chart of the Precambrian of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 144 p. [in Russian].
14. Shcherbak, N.P., Artemenko, G.V., Lesnaya, I.M., Ponomarenko, A.N. and Shumlyansky, L.V. (2008), *Geochronology of the Early Precambrian of the Ukrainian Shield. Proterozoic*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 240 p. [in Russian].

15. Shcherbakov, I.B. (2005), *Petrology of the Ukrainian Shield*, ZUKTS press, Lviv, UA, 366 p. [in Russian].
16. Krough, T.E. (1973), *Geochim. et Cosmochim. acta*, Vol. 37, No. 3. pp. 485-494. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90213-5)
17. Ludwig, K.R. (1989), *U.S. Geol. Surv. Open-File Rept.*, Vol. 542, No. 88, p. 40.
18. Ludwig, K.R. (1990), *U.S. Geol. Surv. Open-File Rept.*, Vol. 557, No. 88, p. 38.
19. Stepanyuk, L.M., Kurylo, S.I., Dovbush, T.I., Grinchenko, O.V., Syomka, V.O., Bondarenko, S.M. and Shumlyansky, L.V. (2017), *Geochemistry and ore formation*, Vol. 38, pp. 3-13. <https://doi.org/10.15407/gof.2017.38.003>
20. Stepanyuk, L., Hrinchenko, O., Slobodian, B., Semka, V., Kurylo, S. and Dovbush, T. (2018), *Visn. Taras Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv: Geology*. Iss. 3(82). pp. 23-28. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.82.03>

Received 08.07.2021

L.M. Stepanyuk, DrSc (Geology), Corresp. Member of NAS of Ukraine, Prof., Deputy Director
E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

N.M. Konoval, PhD (Geology), Research Fellow
E-mail: nasa246@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-5645-0110>

T.I. Dovbush, Researcher Fellow
E-mail: tetyana.dovbush1@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3512-3313>

O.V. Kovtun, Junior Researcher, Leading Geologist Engineer
E-mail: kovtun85@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-0475-8778>

O.B. Vysotsky, Research Fellow
E-mail: alek.vysotsky@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-3542-4685>

V.P. Snisar, PhD (Geology and Mineralogy), Head of Department
E-mail: vsnisar@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-3482-0563>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

URANIUM-LEAD AGE OF GRANITES OF KIROVOHRAD MASSIF OF THE INHUL MEGABLOCK OF THE UKRAINIAN SHIELD

The porphyry-like biotite-garnet granites (sample KB-5-1) of the Sokolivka quarry were studied. The quarry is located in the Kirovohrad granite massif on the southwest of Kropyvnytsky city. The aim of our geochronology investigation is to determine the age of granites of the Kirovohrad massif by the U-Pb isotope method using monazite. The age of granites from Kirovohrad massif by the U-Pb method using monazite has not been determined yet. According to our data, the porphyry granites of the Kirovohrad massif (Sokolivka quarry) were formed 2034 million years ago. This U-Pb data of the porphyry-like granites is significantly lower than the U-Pb age of the granites from other parts of this massif. This may be due to the multistage formation of the Kirovohrad massif, for example, the Novoukrainskiy and some granite massifs of the Zhytomyr complex from Volyn' megablock.

Keywords: Sokolivka quarry, monazite, uranium-lead isotope method.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.063>
УДК 552.43: 550.42:550.93 (477): 549

Г.В. Артеменко, д-р геол. наук, проф., зав. відділом
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: regulgeo@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4528-6853>

Л.М. Степанюк, д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, проф., заст. дир.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

І.А. Самборська, канд. геол. наук, старш. наук. співроб., вчений секретар
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: irena.samborska@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4298-969X>

Б.В. Бородиня, провідний інженер
Казенне підприємство "Південукргеологія"
49000, м. Дніпро, Україна, вул. Чернишевського, 11
E-mail: boris.priazov@gmail.com

І.А. Швайка, канд. геол. наук, наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: ishvaika@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-9585-4380>

К.І. Гоголев, канд. геол. наук, мол. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: superiorIF@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7727-9965>

Л.І. Проскурка, мол. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: igmrproskurko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5760-2000>

ВІК ТА ГЕОХІМІЯ БАЗИТ-УЛЬТРАБАЗИТОВИХ ІНТРУЗІЙ САЛТИЧАНСЬКОГО АНТИКЛІНОРІЮ (ЗАХІДНЕ ПРИАЗОВ'Я)

Інтрузії порід основного й ультраосновного складу поширені на ділянках середньої течії р. Обіточної, Кільтичії, Буртичії та у верхів'ях р. Обіточної Салтичанського антиклінорію (Західне Приазов'я). Вони представлені перидотитами, піроксенітами, актинолітитами, тремолітитами, горнблендитами, амфіболовими та іншими сланцями. Ці інтрузії розглядають як "тріщинні інтрузії", які вкоріювались у вже дислоковані породи архейського віку. Отримані нові геохімічні дані свідчать, що перидотити та піроксеніти цих інтрузій могли утворитися з розплавів деплетованої верхньої мантії, які зазнали фракціонування у проміжних магматичних камерах, на що вказують позитивні аномалії Ti та Eu. У перидотитах (#mg = 0,74–0,86) Камішувачької інтрузії та інтрузії біля хутора Рева вміст нікелю (Ni — 510–826 ppm) нижче кларкового для ультраосновних порід, а вміст хрому на рівні кларку та

Цитування: Артеменко Г.В., Степанюк Л.М., Самборська І.А., Бородиня Б.В., Швайка І.А., Гоголев К.І., Проскурка Л.І. Вік та геохімія базит-ультрабазитових інтрузій Салтичанського антиклінорію (Західне Приазов'я). *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 63–72. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.063>

нижче (Cr — 1250—2260 ppm). Позитивні аномалії Ti та Eu свідчать про процеси фракціонування вихідної магми піроксенітів. Порооди інтрузії прориваються жилами сіенітів, пегматитів та аплітоподібних гранітів. Вони мають коровий генезис та зберегли реліктовий циркон. Сингенетичний монацит був виявлений тільки у жилах аплітоподібних гранітів, які проривають метапіроксеніти Камишувацької інтрузії. За датуванням цього монациту визначена верхня вікова межа утворення ультрабазит-базитових інтрузій — $2051,8 \pm 3,8$ млн рр. Формування цих інтрузій пов'язано, імовірно, з активізацією мантиї Землі близько 2050 млн рр. тому.

Ключові слова: Камишувацька інтрузія, новоселицька асоціація, коларівський комплекс, перидотити, піроксеніти, лужні сіеніти, монацит, уран-свинцевий вік, Салтичанський антиклінорій, Західне Приазов'я.

Вступ. На Салтичанському антиклінорії невеликі за розмірами (сотні метрів у перетині) інтрузії порід основного й ультраосновного складу відомі на ділянках середньої течії річок Обіточної, Кільгичії, Буртичії та у верхів'ях р. Обіточної (балка Біла) [2, 3, 8, 9] (рис. 1). Вони складені перидотитами, піроксенітами, актинолітитами, тремолітитами, горнблендитами, амфіболовими та іншими сланцями. Ці інтрузії розглядають як "тріщинні інтрузії", які вкорінювались у вже дислоковані породи архейського віку. У Кореляційній хроностратиграфічній схемі раннього докембрію Українського щита їх віднесено до новоселицької асоціації та коларівського комплексу [5]. Інтрузії прориваються жилами сіенітів, пегматитів та аплітоподібних гранітів [2, 4]. Метаультрабазити, згідно з даними І.С. Усенка та Г.Л. Кравченка [2, 4], — це ультраосновні породи нормального петрохімічного ряду, які утворились, ймовірно, унаслідок диференціації базальтової магми.

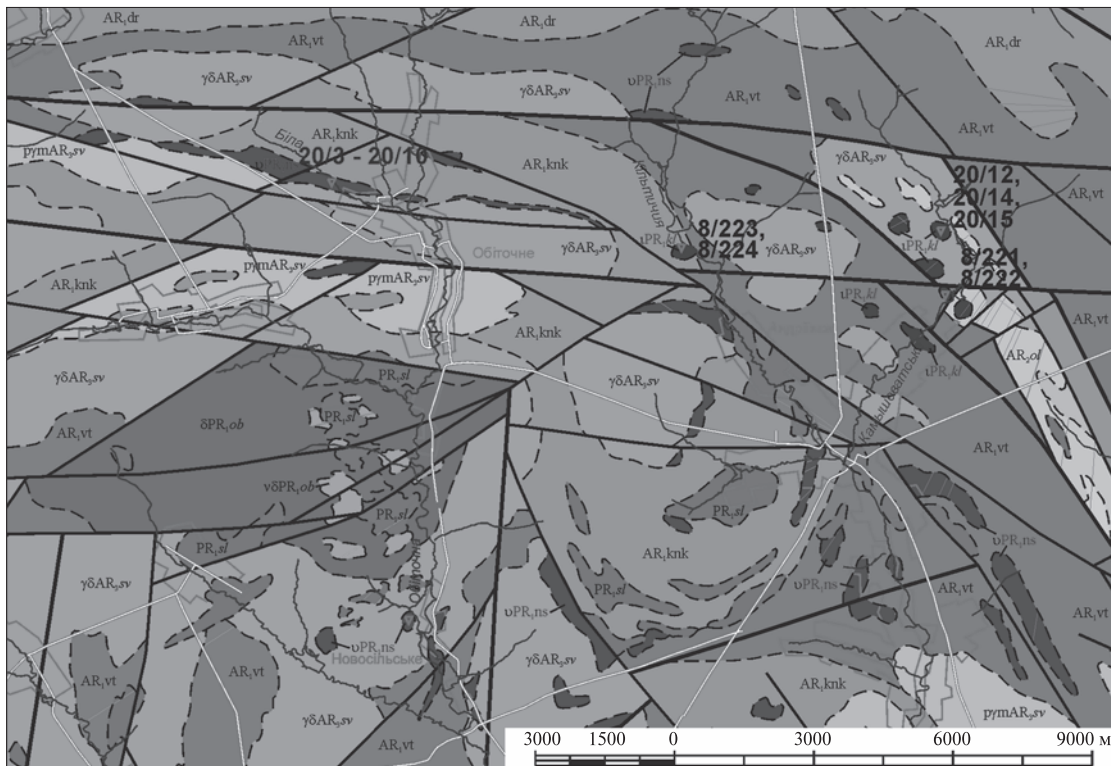
Основні та ультраосновні породи цих інтрузій вивчено ще недостатньо — не визначено їхній вік, не повністю розкритий потенціал на корисні копалини тощо. У 1960—1970 рр. (В.П. Алексеева, 1963)* ці породи досить детально досліджували на алмазозносність. Для обґрунтованих висновків щодо генезису порід цих інтрузій необхідні детальніші геохімічні дослідження. З цією метою нами було проведено визначення за допомогою методу *ICP-MS* мікроелементного складу метаультрабазитів, метабазитів та січних порід середнього і кислого складу та визначено вік монациту з аплітоподібних гранітів, які проривають метапіроксеніти Камишувацької інтрузії.

Методи досліджень. Силікатні хімічні аналізи порід виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семе-

ненка НАН України за допомогою методів мокрої хімії та рентгенофлюоресцентного аналізу (РФА). Вміст рідкісних і розсіяних елементів визначався за допомогою методу індукційно зв'язаної плазми з маспектрометричним закінченням аналізу (*ICP-MS*) в ІГМР НАН України та Інституті проблем технологій мікроелектроніки Російської академії наук (ІПТМ РАН). Правильність аналізів контролювалася шляхом вимірювання міжнародних стандартних зразків *GSP-2*, *VM*, *СГД-1А*, *СТ-1*. Похибки визначення концентрацій становили від 3 до 5 мас. % для більшості елементів. Монацит датувався класичним уран-свинцевим ізотопним методом у відділі радіогеохронології ІГМР НАН України. Для визначення вмісту урану і свинцю використали змішаний ^{235}U + ^{206}Pb трасер. Ізотопні аналізи свинцю і урану виконано на восьмиколекторному маспектрометрі *MI-1201 AT* в мультиколекторному статичному режимі. Математичне оброблення експериментальних даних проводилось за програмами *Pb Dat* і *ISOPLLOT* [10, 11].

Результати досліджень. Геохімія і генезис метаморфізованих ультрабазитів і базитів. Метаморфізовані перидотити (інтрузія на правому березі р. Кільгичія, навпроти хутора Рева, св. 506/3: гл. 26,0—27,0 м, зр. 8/223; гл. 33,0—33,8 м, зр. 8/224) (рис. 1). За хімічним складом це ультраосновні породи: SiO_2 — 38,61—39,57 %; CaO — 0,59—0,70 %; $Na_2O + K_2O = 0,12—0,18$ % (табл. 1). На діаграмі *A-S* фігуративні точки їх складу розташовані між полями гарцбургітів та ортопіроксенітів (рис. 2, а). Вони вирізняються високою магнезійністю ($\#mg = 0,85—0,86$) та низьким вмістом TiO_2 (0,15—0,17 %). Метаморфізовані перидотити мають дуже низький вміст мікроелементів і слабкий ступінь їх диференціації (табл. 2, рис. 3). У них низький вміст літофільних — Rb (4,81—8,76 ppm), Sr (17,9 ppm) і рідкісноземельних елементів — ΣPZE (4,86—6,82 ppm) (табл. 2). Концентрація Ni (808—826 ppm) та Cr (1660—1720 ppm) нижче кларкового за

* Алексеева В.П. "Изучение алмазозносности Украинской ССР с целью выделения наиболее перспективных районов для постановки поисково-опробовательских работ за 1960—1963 гг." Отчет. Киев, 1963.



AR₁vt 1 AR₁knk 2 AR₁dr 3 AR₂ol 4 AR₃sv 5 AR₁knk 6 PR₁ob 7 PR₁sl 8 PR₁kl 9 $\frac{a}{b}$ 10 $\frac{a}{b}$ 11 $\frac{8/223, 8/224}{8/221, 8/222}$ 12

Рис. 1. Схематична геологічна карта ділянки робіт (північна частина Салтичанської куполоподібної структури) [2, із змінами]: 1 — верхньотокмацька товща західноприазовської серії; 2 — "кайнкулацька" товща західноприазовської серії; 3 — драгунська товща; 4 — ольгинська світа сорокинської серії; 5 — шевченківський комплекс (a — плагіомігматити, b — гранодіорити); 6 — новоселицька асоціація; 7 — обіточенський комплекс (a — габродіорити, b — габро); 8 — салтичанський комплекс; 9 — коларівський комплекс; 10 — розломи (a — головні, b — другорядні); 11 — геологічні границі; 12 — точки відбору та номери проб

Fig. 1. Schematic geological map of the work area (northern part of the Saltych dome structure) [2, with changes]: 1 — Upper Tokmak stratum of the West Azov series; 2 — "Kayinkulak" stratum of the West Azov series; 3 — Dragoon stratum; 4 — Olgino suite of the Soroky series; 5 — Shevchenko complex (a — plagiomygmatites, b — granodiorites); 6 — Novoselystke association; 7 — Obitochnoe complex (a — gabrodiorites, b — gabbro); 8 — Saltych complex; 9 — Kolarivka complex; 10 — faults (a — main, b — secondary); 11 — geological boundaries; 12 — sampling points and sample numbers

О.П. Виноградовим для ультраосновних порід [1]. Розподіл РЗЕ на графіку слабодиференційований — $(La/Yb)_N = 2,28-2,81$ за $Yb_N = 1,4-1,5$ (рис. 4).

Метаморфізовані перидотити (інтрузія у 500 м південніше від Камишувацької інтрузії, св. 502/1, зр. 8/221, св. 502/2, зр. 8/222) (рис. 1). За хімічним складом це ультраосновні породи: SiO_2 — 42,30—43,19 %; CaO — 5,31—6,96 %; $Na_2O + K_2O = 0,46-0,90$ %. На діаграмі А-S фігуративні точки їх складу розташовані на межі полів верлітів та лерцолітів (рис. 2, a). Вони є високомагнезійними ($\#mg = 0,74-0,80$), мають високий вміст TiO_2 (0,74—0,84 %) та низький літофільних елементів — Rb (2—11,6 ppm), Sr (43,9—44,6 ppm) (табл. 2). Уміст нікелю (Ni — 510—582 ppm) значно нижче кларкового для

ультраосновних порід, за Виноградовим [1], а вміст хрому (Cr — 1250—2260 ppm) на рівні кларкового та нижче. На мультиелементній діаграмі виділяються позитивні аномалії Ti, що вказують, ймовірно, на кумуляцію титановміщувальних мінералів (рис. 3). РЗЕ слабо диференційовані — $(La/Yb)_N = 1,99-2,16$, за $Yb_N = 3,0-3,5$ (рис. 4).

Метаморфізовані піроксеніти (Камишувацька інтрузія, зр. 20/14, 20/15). За хімічним складом це основна порода: SiO_2 — 48,55—49,98 %; CaO — 10,34—10,54 %; $Na_2O + K_2O = 0,70-0,77$ %, $\#mg = 0,76-0,78$ (табл. 1). На діаграмі А-S фігуративні точки їх складу розташовані в полі піроксенітів (рис. 2, b). Вони мають підвищений вміст титану (TiO_2 — 0,27—0,50 %) (табл. 1), низький вміст Rb (0,7—2,19 ppm),

Sr (17,4—31,21 ppm) (табл. 2). Розподіл РЗЕ на графіку диференційований — $(La/Yb)_N = 2,11 - 3,28$, за $Yb_N = 6,2 - 6,3$ (рис. 4). Позитивні європейські аномалії ($Eu/Eu^* = 1,08 - 1,32$) свідчать, ймовірно, про процеси фракціонування магми.

Метаморфізовані плагіоклазові піроксеніти (Новоселицька інтрузія, зр. 20/9, 20/10). За хімічним складом це основна порода: $SiO_2 -$

50,62—51,37 %; $CaO - 12,98 - 13,29$ %; $Na_2O + K_2O = 1,60 - 1,64$ %, $\#mg = 0,77$ (табл. 1). На діаграмі $A-S$ фігуративні точки їх складу розташовані у полі габро (рис. 2, *b*). Мають підвищений вміст титану ($TiO_2 - 0,42 - 0,43$ %). Порода характеризується високим умістом рідкісноземельних елементів ($\Sigma РЗЕ = 91,4 - 97,7$ ppm), збагачена легкими РЗЕ, це по-

Таблиця 1. Силікатні хімічні аналізи метаморфізованих ультрабазитів і базитів та середніх та кислих порід січних до них жил

Table 1. Silicate chemical analyzes of metamorphosed ultrabasites and basites and medium and acid rocks of cutting veins

Компонент, %	1/ 8/221	2/ 8/222	3/ 8/223	4/ 8/224	5/ 20/3	6/ 20/4	7/ 20/5	8/ 20/6	9/ 20/7	10/ 20/8	11/ 20/9	12/ 20/10	13/ 20/12	14/ 20/13	15/ 20/14	16/ 20/15
SiO_2	43,19	42,30	38,61	39,57	58,86	49,66	47,68	47,05	58,30	56,55	51,37	50,62	46,24	76,92	48,55	49,98
TiO_2	0,84	0,74	0,18	0,15	0,04	0,25	0,19	0,19	0,09	0,04	0,42	0,43	0,69	0,02	0,50	0,27
Al_2O_3	3,25	4,83	1,97	1,81	18,30	5,61	7,60	6,19	22,86	25,49	9,12	9,96	7,89	9,64	6,77	5,79
Fe_2O_3	8,77	6,66	5,18	5,40	0,92	10,27	11,70	12,00	2,06	1,37	8,68	8,76	14,56	2,77	11,83	12,18
FeO	7,18	6,10	5,24	5,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO	0,24	0,16	0,12	0,14	0,01	0,16	0,19	0,16	0,02	0,01	0,14	0,14	0,28	0,05	0,18	0,23
MgO	23,60	26,93	34,88	34,96	—	20,42	20,32	19,38	0,84	0,26	14,49	14,87	16,07	3,02	21,40	19,07
CaO	6,96	5,31	0,70	0,59	0,33	11,27	9,81	10,10	5,97	7,15	12,97	13,29	12,84	2,34	10,34	10,54
Na_2O	0,54	0,44	0,10	0,10	4,38	0,06	0,52	0,21	6,55	6,74	1,36	1,38	1,02	3,17	0,68	0,61
K_2O	0,36	>0,02	>0,02	0,08	8,47	0,14	0,12	0,08	0,62	0,24	0,24	0,26	0,19	0,12	0,09	0,09
SO_3	—	—	—	—	0,01	—	0,01	—	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—
В. п. п.	4,63	5,36	12,00	10,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	0,12	0,07	0,06	0,07	0,03	—	—	—	—	0,07	0,12	—	0,05	—	—	—
H_2O^-	0,50	0,66	1,11	1,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,18	99,58	100,17	100,28	91,35	97,84	98,14	95,36	97,32	97,93	98,92	99,71	99,83	98,05	100,34	98,76
Cr_2O_3	—	—	—	—	—	0,233	0,201	0,378	0,009	0,009	0,109	0,123	0,193	0,005	0,233	0,193
NiO	—	—	—	—	—	0,107	0,250	0,153	0,006	0,004	0,055	0,050	0,057	0,005	0,107	0,087
#mg	0,74	0,80	0,85	0,86	—	0,80	0,78	0,76	—	—	0,77	0,77	—	—	0,78	0,76
A	11,11	10,6	2,79	2,58	—	17,08	18,05	16,58	—	—	23,69	24,89	21,94	—	17,88	17,03
S	2,56	1,71	-6,99	-6,68	—	18,56	15,28	15,32	—	—	27,64	26,42	14,64	—	14,64	18,23

Примітка. 1 — метаморфізований перидотит, Камишуватська інтрузія, правий борт балки Водяна, св. 502/1, інт. 52,5—53,5 м (зр. 8/221); 2 — те саме, там само, св. 502/3 м, інт. 15,0—16,0 м (зр. 8/222); 3 — метаморфізований перидотит, правий берег р. Кільтичія, навпроти хут. Рева, св. 506/3 м, інт. 26,0—27,0 м (зр. 8/223); 4 — те саме, там само, св. 506/3 м, інт. 33,0—33,8 м (зр. 8/224); 5 — лужний сієніт балка Біла (зр. 20/3); 6 — горнблендит, кар'єр в б. Біла, 0,5 км на захід від с. Обіточне (зр. 20/4); 7 — горнблендит, там само (зр. 20/5); 8 — горнблендит, там само (зр. 20/6); 9 — сублужний кварцовий діорит, с. Новоселицьке, відслонення на правому березі р. Обіточна (зр. 20/7); 10 — те саме, там само (зр. 20/8); 11 — плагіоклазовий метапіроксеніт, там само (зр. 20/9); 12 — те саме, там само (20/10); 13 — метапіроксеніт, відслонення на правому березі б. Камишувата у 2 км на північний схід від с. Андріївка (зр. 20/12); 14 — жильний аплітоподібний граніт с прошарками агрегатів кварцу, там само (зр. 20/13); 15 — метапіроксеніт, там само (зр. 20/14); 16 — метапіроксеніт, там само (зр. 20/15). #mg = $MgO/(MgO + FeO)_t$. Аналізи 1—4 виконано за допомогою методу "микрої" хімії; ан. 5—16 — за допомогою методу РФА в ІГМР НАН України.

Note. 1 — metamorphosed peridotite, Kamyshuvatka intrusion, right slope beam of Vodyana, bh. 502/1, depth 52.5–53.5 m (smp. 8/221); 2 — the same, ibid, bh. 502/3 m, depth 15.0–16.0 m (smp. 8/222); 3 — metamorphosed peridotite, right bank of the Kiltychiya riv., opposite the farm Reva, bh. 506/3 m, int. 26.0–27.0 m (smp. 8/223); 4 — the same, ibid, bh. 506/3 m, int. 33.0–33.8 m (smp. 8/224); 5 — alkaline syenite, White beam (smp. 20/3); 6 — hornblende, quarry in White beam, 0.5 km west to the Obitochne vil. (smp. 20/4); 7 — hornblende, ibid (smp. 20/5); 8 — hornblende, ibid (smp. 20/6); 9 — subalkaline quartz diorite, Novoselytske vil., outcrop on the right bank of the Obitochna riv. (smp. 20/7); 10 — the same, ibid (smp. 20/8); 11 — metamorphosed plagioclase pyroxenites, ibid (smp. 20/9); 12 — the same, ibid (smp. 20/10); 13 — metapyroxenite, exposure on the right bank of Kamyshuvatka beam, 2 km northeast of the Andriyivka vil. (smp. 20/12); 14 — vein of aplite-like granite with layers of quartz aggregates, ibid (smp. 20/13); 15 — metapyroxenite, ibid (smp. 20/14); 16 — metapyroxenite, ibid (smp. 20/15). #mg = $MgO/(MgO + FeO)_t$. Analyzes 1–4 were performed by the method of "wet" chemistry; analyzes 5–16 by RFA method in IGMOF of NAS of Ukraine.

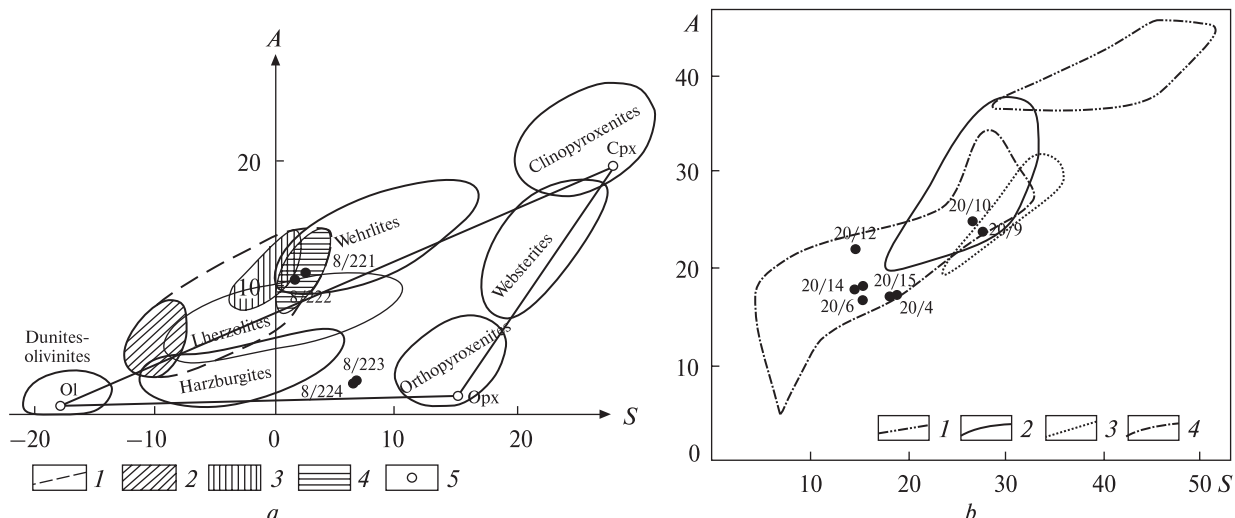
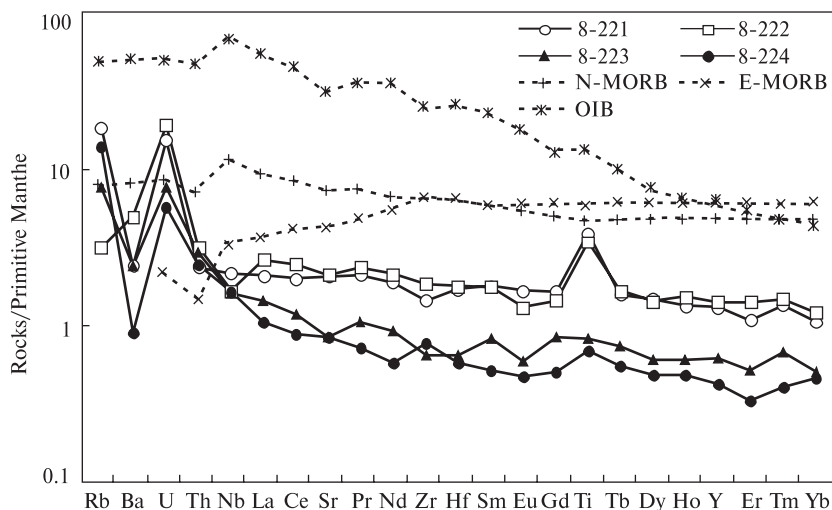


Рис. 2. Діаграма $A-S$ для інтрузивних порід ультраосновного складу новоселицької асоціації та коларівського комплексу [6] (а): 1 – поле складу вулканічних і гіпабісальних порід сімейства пікритів; 2 – меймечіти; 3 – пікрити; 4 – перидотитові коматііти. Фігуративні точки складу типоморфних породоутворювальних мінералів з ультраосновних порід, за П.М. Чирвинським: 5 – склад олівіну, ромбічного піроксену, діалага (Ol' , Opx' , Cpx'). $A = Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O$; $S = SiO_2 - (Fe_2O_3 + FeO + MgO + MnO + TiO_2)$. Діаграма $A-S$ для інтрузивних порід основного складу новоселицької асоціації та коларівського комплексу [6] (б). $A = Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O$; $S = SiO_2 - (Fe_2O_3 + FeO + MgO + MnO + TiO_2)$: 1 – анортозити (бітовніти і лабрадорити), 2 – габро, 3 – норити, 4 – піроксеніти

Fig. 2. $A-S$ diagram for intrusive rocks of the ultrabasic composition of the Novoselytske association and the Kolarivka complex [6] (a): 1 – field composition of volcanic and hypabissal rocks of the picrite family; 2 – meimechites; 3 – picrites; 4 – peridotitic komatiites. Figurative points of composition of typomorphic rock-forming minerals from ultrabasic rocks according to P.M. Chyrvynsky: 5 – composition of olivine, rhombic pyroxene, clinopyroxene (Ol' , Opx' , Cpx'). $A = Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O$; $S = SiO_2 - (Fe_2O_3 + FeO + MgO + MnO + TiO_2)$. $A-S$ diagram for intrusive rocks of the basic composition of the Novoselytske association and the Kolarivka complex [6] (b). $A = Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O$; $S = SiO_2 - (Fe_2O_3 + FeO + MgO + MnO + TiO_2)$: 1 – anorthosites (bitovnites and labradorites), 2 – gabbro, 3 – norites, 4 – pyroxenites

Рис. 3. Мультиелементна діаграма для метаморфізованих ультрабазитів і базитів новоселицької асоціації та коларівського комплексу. Нормовано на склад примітивної мантії [12]

Fig. 3. Multielement diagram for metamorphosed ultrabasites and basites of the Novoselytske association and the Kolarivka complex. Normalized to the composition of the primitive mantle [12]



в'язано з плагіоклазом (табл. 2). РЗЕ сильно диференційовані – $(La/Yb)_N = 9,8-11,3$ (рис. 4).

Горнблендити (інтрузія в балці Біла, зр. 20/4, 20/5, 20/6). За хімічним складом це основна порода: $SiO_2 = 47,05-49,66\%$; $CaO = 9,81-$

$11,27\%$; $Na_2O + K_2O = 0,20-0,64\%$ (табл. 1). На діаграмі $A-S$ їх фігуративні точки складу розташовані в полі піроксенітів (рис. 2, б). Вони є високомагнезійними ($\#mg = 0,76-0,80$), з невисоким вмістом $TiO_2 = 0,19-0,25\%$. У зразку 20/4 вміст калію переважає над нат-

рієм — $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,43$. Розподіл РЗЕ на графіку диференційований — $(\text{La}/\text{Yb})_N = 3,22$ — $3,44$ (рис. 4). У двох зразках спостерігається позитивна європейська аномалія — $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,28$ — $1,31$. Згідно з геохімічними характе-

ристиками, горнблендити — це піроксеніти, які були змінені в ході вкорінення лужних сієнітів.

Геохімія і генезис середніх та кислих порід січних жил. Лужні сієніти. Інтрузія горнблендитів

Таблиця 2. Вміст елементів у метаморфізованих ультрабазитах і базитах та середніх та кислих порід січних до них жил
Table 2. The content of elements in metamorphosed ultrabasites and basites and breaking their medium and acid rocks

Компонент, ppm	1/ 8/221	2/ 8/222	3/ 8/223	4/ 8/224	5/ 20/3	6/ 20/4	7/ 20/5	8/ 20/6	9/ 20/9	10/ 20/10	11/ 20/13	12/ 20/14	13/ 20/15	14/ 20/11
Rb	11,60	<2,00	4,81	8,76	284,64	2,91	1,26	0,95	4,04	4,59	5,52	2,19	0,7	8,58
Sr	43,90	44,6	17,9	17,90	208,83	36,54	60,32	45,9	232,44	280,91	197,31	31,21	17,4	549,5
Ba	16,90	34,7	16,7	6,36	1098,8	10,57	16,95	11,53	178,39	134,7	63,34	123,11	6,44	728,0
V	159	116	40,7	37,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	2260	1250	1660	1720	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	108	96,2	117	118	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	510	582	808	826	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	74,80	37	12,70	18,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	77,50	55	48,30	51,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ga	6,20	6,19	2,83	2,56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	5,98	6,42	2,85	1,94	4,77	6,17	4,43	4,30	10,72	10,13	1,22	8,06	7,66	0,86
Nb	1,55	1,19	1,16	1,18	1,53	0,61	0,24	0,16	1,67	1,23	0,65	1,46	2,01	0,98
Ta	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	0,11	0,07	0,07	0,04	0,14	0,08	0,13	0,13	0,16	0,08
Zr	16,30	20,8	7,24	8,72	52,65	11,67	7,74	8,14	24,76	19,33	21,78	23,35	19,23	19,89
Hf	0,53	0,55	0,20	0,18	2,16	0,43	0,31	0,26	0,79	0,83	0,81	0,87	0,71	0,52
U	0,32	0,40	0,16	0,12	0,25	0,39	0,22	0,08	0,12	0,26	0,28	0,07	0,34	0,13
Th	0,20	0,27	0,25	0,21	0,33	0,51	0,26	0,17	0,87	1,24	2,39	0,23	0,27	0,51
La	1,44	1,81	0,98	0,73	21,14	3,31	2,87	2,55	18,61	16,54	9,72	3,15	4,84	16,32
Ce	3,54	4,40	2,10	1,58	33,69	7,45	6,27	5,57	39,75	34,13	12,97	7,38	9,41	27,50
Pr	0,58	0,65	0,29	0,20	3,16	1,24	0,94	0,80	4,53	4,51	1,14	1,07	1,13	2,02
Nd	2,56	2,89	1,24	0,78	8,52	5,00	3,86	3,43	18,85	19,67	2,99	4,40	4,52	5,54
Sm	0,79	0,78	0,37	0,23	1,35	1,55	1,16	0,97	4,05	4,15	0,46	1,52	1,46	0,71
Eu	0,28	0,22	0,10	0,08	0,44	0,50	0,48	0,43	1,30	1,47	0,25	0,59	0,69	0,43
Gd	0,99	0,86	0,51	0,30	1,22	1,63	1,09	0,95	3,95	3,95	0,33	1,84	1,74	0,40
Tb	0,17	0,18	0,08	0,06	0,20	0,28	0,19	0,18	0,49	0,55	0,06	0,34	0,31	0,07
Dy	1,09	1,06	0,45	0,36	1,25	1,52	1,07	1,03	2,68	2,72	0,43	2,02	1,73	0,46
Ho	0,22	0,25	0,10	0,08	0,28	0,32	0,21	0,20	0,57	0,58	0,11	0,47	0,41	0,09
Er	0,52	0,68	0,25	0,16	0,78	0,78	0,60	0,61	1,38	1,53	0,30	1,22	1,05	0,22
Tm	0,10	0,11	0,05	0,03	0,12	0,12	0,09	0,08	0,20	0,23	0,05	0,18	0,16	0,04
Yb	0,52	0,60	0,25	0,23	0,81	0,71	0,64	0,56	1,18	1,21	0,32	1,07	1,06	0,23
Lu	0,08	0,10	0,05	0,04	0,12	0,11	0,09	0,08	0,16	0,17	0,05	0,16	0,15	0,03
Ge	1,57	1,05	0,64	1,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb	3,46	0,15	0,11	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs	4,68	0,51	2,53	3,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
W	0,56	<0,5	1,51	2,45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	1,90	1,89	<1,00	9,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{La}/\text{Yb})_N$	1,99	2,16	2,81	2,28	18,72	3,34	3,22	3,27	11,31	9,81	21,79	2,11	3,28	50,9
Eu/Eu^*	0,97	0,82	0,70	0,93	1,05	0,96	1,31	1,28	0,99	1,11	1,96	1,08	1,32	2,47
$(\text{Nb}/\text{La})_N$	1,04	0,63	1,14	1,56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примітка. 14 — сублужний кварцовий діорит, с. Новоселицьке, відслонення на правому березі р. Обіточна (зр. 20/11). Аналізи 1—4 виконано за допомогою методу ICP-MS в ІПТМ РАН; ан. 5—14 — в ІГМР НАН України.

Note. 14 — subalkaline quartz diorite, Novoselytske vil., outcrop on the right bank of the Obitochna riv. (smp. 20/11). Analyzes 1-4 were performed by the ICP-MS method at IPTM RAS; analyzes 5-14 in IGMOF NAS of Ukraine.

Рис. 4. Графіки розподілу РЗЕ для метаморфизованих ультрабазитів і базитів новоселицької асоціації та коларівського комплексу. Нормовано на хондрит [12]

Fig. 4. REE distribution for metamorphosed ultrabasites and basites of the Novoselytske association and the Kolarivka complex. Normalized to chondrite [12]

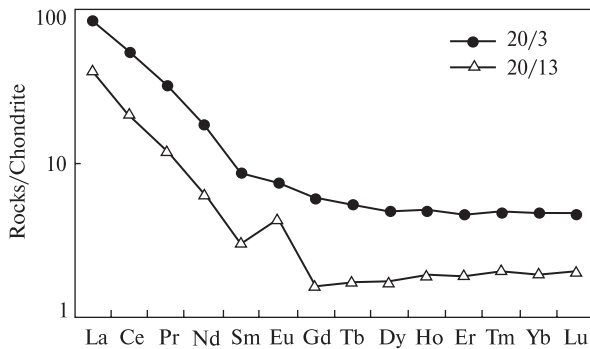
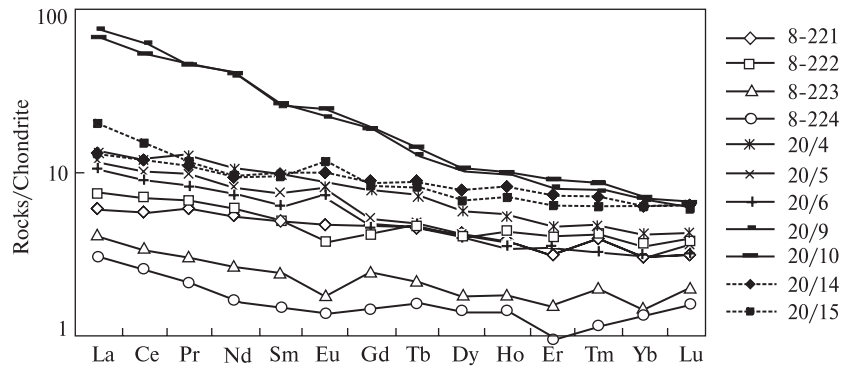


Рис. 5. Графіки розподілу РЗЕ для лужних сієнітів (зр. 20/3) та жил аплітоподібних гранітів (зр. 20/13), які проривають інтрузії ультрабазит-базитового складу новоселицької асоціації та коларівського комплексу. Нормовано на хондрит [12]

Fig. 5. REE distribution for alkaline syenites (smp. 20/3) and veins of aplite-like granites (smp. 20/13), which break through the intrusions of the ultrabasite-basite composition of the Novoselytske association and the Kolarivka complex. Normalized to chondrite [12]

на ділянці балка Біла проривається лужними сієнітами (зр. 20/3): SiO_2 — 58,86 %; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 12,85$ %; $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,52$ (табл. 1). У них високий вміст Rb (284 ppm), Ba (1098 ppm) (табл. 2) та високочарядних елементів — Y (4,77 ppm), Nb (1,53 ppm). Рідкісноземельні елементи сильно диференційовані — $(\text{La}/\text{Yb})_N = 18,7$ за $\text{Yb}_N = 4,8$ (рис. 5).

Сублужні кварцові діорити. Породи, які проривають Новоселицьку інтрузію (зр. 20/7, 20/8), за хімічним складом відповідають сублужним кварцовим діоритам — SiO_2 — 56,55–58,30 %; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 6,98$ –7,17 %; $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 10,57$ –28,08 (табл. 1) [7]. Вони мають низький вміст Rb (8,58 ppm), високий — Sr (549,54 ppm),

Ba (728,03 ppm) та високочарядних елементів — Y (0,86 ppm) і Nb (0,98 ppm) (табл. 2).

Аплітоподібні граніти. Метапіроксеніти Камішувацької інтрузії прориваються жилами світло-сірих аплітоподібних гранітів (зр. 20/13). У крайовій частині інтрузії вони деформовані та утворюють ізоклінальні складки, що вказує на пізніші тектонічні рухи в Сорокинській зоні.

Це світло-сіра порода з неоднорідною будовою. У аплітоподібній основній масі спостерігаються прошарки, складені лінзоподібними агрегатами кварцу розміром до 1,5 см, які орієнтовані згідно із сланцюватістю. Мінеральний склад: клінопіроксен — до 5 %, кварц — 20 %, плагіоклаз 75 %, рудний пил — частки

Таблиця 3. Результати U-Pb ізотопних досліджень монациту з аплітоподібних гранітів (пр. 20/13)

Table 3. The results of U-Pb isotope studies of monazite from aplite-like granites (sample 20/13)

Фракція	U	Pb	Ізотопні співвідношення					Вік, млн рр.		
	ppm		$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}_f}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}_f}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}_f}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}_f}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
2767	1596,75	7465,7	10950	7,8376	0,079517	0,39237	6,8441	2133,81	2091,45	2050,01
2768	1693,8	7220,13	9950	7,8351	0,088137	0,392976	6,85029	2136,62	2092,25	2048,88
2769	1007,3	3803,19	7770	7,8003	0,099790	0,389301	6,7968	2119,59	2085,31	2051,63
2770	1825,29	6511,57	6970	7,7803	0,10317	0,378907	6,62239	2071,18	2062,33	2053,51

Примітка. Фракції монациту 1, 2, 3, 4 — мультизернові наважки розмірних фракцій світло-жовтих водяно-прозорих кристалів, отримано за допомогою методу скочування похилою площиною.

Note. Fraction for monazite 1, 2, 3, 4 — multi-grain piles of small fractions of light-water-penetrating crystals, which are obtained by rolling on an inclined plane.

відсотків, циркон, монацит і апатит — у поодиноких зернах. Плагіоклаз заміщується вторинними мінералами. Двійникова будова спостерігається у незначній кількості кристалів плагіоклазу.

У породі дуже низький вміст Rb (5,57 ppm), невеликий вміст Sr — 197,31 ppm (табл. 2). Вони відрізняються низьким вмістом таких високозарядних елементів — Nb (0,65 ppm), Ta (0,13 ppm), Y (1,22 ppm), Zr (21,78 ppm), Hf (0,81 ppm). Рідкісноземельні елементи диференційовані — $(La/Yb)_N = 21,79$ за $Yb_N = 1,9$ (рис. 5). Виділяється позитивна європейська аномалія — $Eu/Eu^* = 1,96$.

Результати геохронологічних досліджень. Проби відбирались з жил середніх і кислих порід, які проривають інтрузії ультраосновного та основного складу, для виділення акцесорних мінералів — циркону та монациту.

У лужних сієнітах (балка Біла) та сублужних кварцових діоритах (Новоселицька ділянка) з акцесорних мінералів виявили лише циркон. За мінералогічними характеристиками він неоднорідний і, ймовірно, є реліктовим.

З жил аплітоподібних гранітів, які проривають метапіроксеніти Камишувацької інтрузії (пр. 20/13), виділено монацит і циркон. Циркон представлений коричневими неметаміктними і жовтувато-рожевими метаміктними (переважають) кристалами. Грані кристалів циркону заокруглені, ймовірно, унаслідок розчинення у магматичному розплаві. Цей циркон, швидше за все, є реліктовим. Монацит представлений округлими прозорими та на-

півпрозорими зернами світло-жовтого кольору, який є сингенетичним породи.

Монофракцію монациту розділили на чотири фракції. За цими фракціями отримано близькі значення ізотопного віку (табл. 3). U-Pb вік монациту становить $2051,8 \pm 3,8$ млн рр.

Висновки. Згідно з отриманими геохімічними та мінералогічними даними, жильні породи середнього та кислого складу, які проривають інтрузії ультрабазит-базитового складу Новоселицької асоціації та коларівського комплексу на Салтичанському антиклінорії, мають коровий генезис. Циркон у них є реліктовим, а сингенетичний монацит виявлено тільки у жилах, які проривають метапіроксеніти Камишувацької інтрузії. За датуванням цього монациту визначено верхню вікову межу утворення інтрузій ультрабазит-базитового складу Новоселицької асоціації та коларівського комплексу — $2051,8 \pm 3,8$ млн рр. Перидотити та піроксеніти цих інтрузій могли утворитися з розплавів деплетованої верхньої мантії, що зазнали фракціонування у проміжних магматичних камерах. У перидотитах ($\#mg = 0,74-0,86$) Камишувацької інтрузії та з інтрузії біля хутора Рева вміст нікелю (Ni — 510—826 ppm) нижче кларкового для ультраосновних порід, а вміст хрому (Cr — 1250—2260 ppm) на рівні кларку і нижче. Позитивні аномалії Ti та Eu свідчать про процеси фракціонування вихідної магми піроксенітів. Формування інтрузій пов'язано, ймовірно, з часом активізації мантії Землі близько 2050 млн рр. тому.

ЛІТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. *Геохимия*. 1962. № 7. С. 555.
2. Геологічна карта та карта корисних копалин кристалічного фундаменту. 1:200 000, Центральноукраїнська серія. L-37-VII (Бердянськ). Склав Б.В. Бородиня. Під ред. Є.Б. Глеваського. Київ: Держ. геол. служба України, М-во екології та природ. ресурсів України, 1998.
3. Кравченко Г.Л., Довгань Р.Н. Материали к государственной геологической карте СССР. Листы L-37-VII и L-37-VIII. 1:200 000. Киев: УТГФ, 1962.
4. Кравченко Г.Л., Русаков Н.Ф. О Камышеватском массиве метаультрабазитов (Западное Приазовье). *Геохимия та рудоутворення*. 2016. Вип. 37. С. 22—42. <https://doi.org/10.15407/gof.2016.37.022>
5. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (схема та поясн. зап.). К.Ю. Єсипчук, О.Б. Бобров, Л.М. Степанюк, М.П. Щербак, Є.Б. Глеваський, В.М. Скобелев, А.С. Дранник, М.В. Гейченко. Київ: УкрДГРІ, НСК України, 2004. 30 с.
6. Магматические горные породы: классификация, номенклатура, петрография. Гл. ред. О.А. Богатиков. Москва: Наука, 1983. Т. 1, ч. 1. 365 с.
7. Магматические горные породы: классификация, номенклатура, петрография. Гл. ред. О.А. Богатиков. Москва: Наука, 1983. Т. 1, ч. 2. С. 371—767.
8. Усенко И.С. Основные и ультраосновные породы Западного Приазовья. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 177 с.
9. Эйно О.Л., Єсипчук К.Е., Цуканов В.А. Докембрий Западного Приазовья. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1971. 184 с.

10. Ludwig K.R. ISOPLOT for MS-DOS. A Plotting and Regression Program for Radiogenic-Isotope data. Berkeley Geochronology Center: revision of *U.S. Geological Survey Open-File Report*. 1991. **557**, № 88, 39 p.
11. Ludwig K.R. PBDAT Computer Program for Processing Pb-U-Th Isotope Data. Version 1.24. Berkeley Geochronology Center: revision of *U.S. Geological Survey Open-File Report*. 1993. **542**, № 88, 33 p.
12. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Saunders A.D. & Norry M.J. *Magmatism in the Ocean Basins*, *Geol. Soc. Special Publ.* 1989. № 42. P. 313–345.

Надійшла 02.09.2021

REFERENCES

1. Vinogradov, A.P. (1962), *Geokhimiya*, No. 7, p. 555 [in Russian].
2. Borodynya, B.V. (compiler) (1998), *Geological map and map of the minerals of the crystalline basement - 1:200 000*, Central Ukrainian Series, L-37-VII (Berdyansk), in Glevassky, Ye.B. (ed.), State Geological Survey of Ukraine, Ministry of Ecology and Nature resources of Ukraine, Kyiv, UA [in Ukrainian].
3. Kravchenko, G.L. and Dovgan, R.N. (1962), *Materials for the state geological map of the USSR*, scale 1:200 000, map sheets: L-37-VII and L-37-VIII, UTGF, Kyiv, UA [in Russian].
4. Kravchenko, G.L. and Rusakov, N.F. (2016), *Geochemistry and Ore formation*, Vol. 37, pp. 22-42 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/gof.2016.37.022>
5. Yesipchuk, K.Yu., Bobrov, O.B., Stepanyuk, L.M., Shcherbak, M.P., Glevaskiy, Ye.B., Skobeliev, V.M., Drannik, V.S. and Geichenko, M.V. (2004), *Correlated Chronostratigraphic Chart of Early Precambrian of the Ukrainian Shield (chart and explanatory note)*, UkrDGRI publ., Kyiv, UA, 30 p. [in Ukrainian].
6. Bogatikov, O.A. (ch. ed.) (1983), *Igneous rocks: classification, nomenclature, petrography*, Vol. 1, Iss. 1, Nauka, Moscow, 365 p. [in Russian].
7. Bogatikov, O.A. (ch. ed.) (1983), *Igneous rocks: classification, nomenclature, petrography*, Vol. 1, Iss. 2, Nauka, Moscow, pp. 371-767 [in Russian].
8. Usenko, I.S. (1960), *Basic and ultrabasic rocks of the West Azov region*, Publ. house Acad. Sci. UkrSSR, Kyiv, UA, 177 p. [in Russian].
9. Eynor, O.L., Esipchuk, K.E. and Tsukanov, V.A. (1971), *Precambrian of the West Azov region*, Publ. house Kyiv University, Kyiv, UA, 184 p. [in Russian].
10. Ludwig, K.R. (1991), ISOPLOT for MS-DOS. A Plotting and Regression Program for Radiogenic-Isotope data. Berkeley Geochronology Center: revision of *U.S. Geological Survey Open-File Report*, Vol. 557, No. 88, 39 p.
11. Ludwig, K.R. (1993), PBDAT Computer Program for Processing Pb-U-Th Isotope Data. Version 1.24. Berkeley Geochronology Center: revision of *U.S. Geological Survey Open-File Report*, Vol. 542, No. 88, 33 p.
12. Sun, S.S. and McDonough, W.F. (1989), *Magmatism in the Ocean Basins*, in Saunders A.D. & Norry M.J. *Geol. Soc. Special Publ.*, No. 42, pp. 313-345.

Received 02.09.2021

G.V. Artemenko, DrSc (Geology), Prof., Head of Department

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: regulgeo@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4528-6853>

L.M. Stepanyuk, DrSc (Geology), Corresponding member of NAS of Ukraine, Prof., Deputy director

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: stepaniuk@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0000-0001-5591-5169>

I.A. Samborska, PhD (Geology), Senior Researcher

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: irena.samborska@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-4298-969X>

B.V. Borodynya, Leading Engineer

State commercial enterprise "Pivdenukrgeologiya"

11, Chernyshevsky Str., Dnipro, Ukraine, 49000

E-mail: boris.priazov@gmail.com

I.A. Shvaika, PhD (Geology), Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: ishvaika@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-9585-4380>

K.I. Gogolev, PhD (Geology), Researcher

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: superiorIF@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7727-9965>

L.I. Proskurka, Junior Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: igmrproskurko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5760-2000>

AGE AND GEOCHEMISTRY OF BASITE-ULTRABASITE INTRUSIONS OF SALTCHYCH ANTICLINORIUM (WEST AZOV)

In the Saltych anticlinorium of the West Azov, small intrusions of rocks of basic and ultrabasic composition are known in the middle reaches of the Obitochna, Kiltychiya and Burtychiya rivers and in the upper reaches of the Obitochna river. They are composed from amphibolized peridotites, pyroxenites, actinolites, tremolites, hornblendites, amphibole and other shales. These intrusions are considered "fractured intrusions", which are rooted in the already deployed rocks of the Archean age. In the stratigraphic scheme they are referred to the Novoselytske association. Intrusions break through the veins of syenites, pegmatites and aplite-like granites. Metaultrabasites, according to I.S. Usenko and G.L. Kravchenko, these are ultrabasic rocks of the normal series, which were formed, probably, because of differentiation of basaltic magma. The main and ultrabasic rocks of these intrusions have not been studied enough yet — their age, geodynamic conditions of formation have not been determined, the potential for minerals has not been fully revealed. For this purpose, we determined the microelement composition of meta-ultrabasites, metabasites and acid rocks by the ICP MS method and determined the age of monazite from veins of aplite-like granites that break through the metapyroxenites of the Kamyshuvatka intrusion. According to the obtained geochemical and mineralogical data, the vein rocks of medium and acid composition, which break through the intrusions of the ultrabasic-basite composition at the Saltych anticlinorium, have a core genesis. Zircon in them is relict, and syngenetic monazite was found only in the veins of aplite-like granites that break through the metapyroxenites of the Kamyshuvatka intrusion. According to the dating of this monazite, it has been determined that the upper age limit for the formation of intrusions of the ultrabasic-basite composition of the Novoselytske association is 2051.8 ± 3.8 Ma. Peridotites and pyroxenites of these intrusions could be formed from melts of the depleted upper mantle, which were fractionated in intermediate magmatic chambers. In peridotites ($\#mg = 0.74-0.86$) of the Kamyshuvatka intrusion and intrusion near the Reva farm, the Ni content (510-826 ppm) is lower than that of Clark for ultrabasic rocks, and the chromium content at the level of Clark and below it is Cr — 1250-2260 ppm. Positive anomalies of Ti and Eu indicate the processes of fractionation of the original magma of pyroxenites. The formation of intrusions of the ultrabasic-basite composition of the Saltych anticlinorium of the Azov megablock is probably connected with the activation of the Earth's mantle about 2050 million years ago.

Keywords: Kamyshuvatka intrusion, Novoselytske association, peridotites, pyroxenites, alkaline syenites, monazite, U-Pb age, Saltych anticlinorium, West Azov region.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073>
УДК 553.94:550.42

В.В. Ішков, канд. геол.-мін. наук, доцент
Національний технічний університет "Дніпровська політехніка"
49005, м. Дніпро, Україна, пр-т Дмитра Яворницького, 19
E-mail: ishwishw37@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3987-208X>
Є.С. Козій, канд. геол. наук, заст. директора
Національний технічний університет "Дніпровська політехніка"
49005, м. Дніпро, Україна, пр-т Дмитра Яворницького, 19
E-mail: koziy.es@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-2167-6224>

РОЗПОДІЛ АРСЕНУ ТА РТУТІ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ k_5 ШАХТИ "КАПІТАЛЬНА", ДОНБАС

Встановлення особливостей розподілу арсену та ртуті у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна" та основних генетичних чинників, що їх обумовлюють — мета досліджень. Об'єкт досліджень — вугільний пласт k_5 у межах поля шахти "Капітальна", Красноармійського геолого-промислового району Донбасу. Методика досліджень передбачала послідовне виконання таких етапів: відбір проб вугілля з гірських виробок та з дублікатів керна свердловин у період 1981—2014 рр.; виділення з матеріалу цих проб речовини неорганічної частини вугільного пласта, що була за допомогою стандартних мінералогічних методів макроскопічно діагностована як сульфідна, силікатна та карбонатна фракції, які зі свого боку поділено на групи сингенетичного й епігенетичного походження; аналіз мінерального складу речовин кожної із цих груп виконувався на трьох різномасштабних рівнях: макрорівні — візуально стандартними мінералогічними методами; мікрорівні — методами оптичної мікроскопії за допомогою мікроскопів МІН-8 та МБС-9; ультрамікрорівні — за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу; проведення фракційного аналізу за щільністю вугілля із матеріалу дублікатів вихідних проб до виділення речовини неорганічної частини вугільного пласта; встановлення вмісту арсену та ртуті у речовині всіх вихідних і кінцевих проб тощо. Основним результатом роботи є встановлення генетичного зв'язку підвищених концентрацій арсену та ртуті у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна" з тектонічними порушеннями субширотного напрямку, які є апофізами Центрального насуву і пов'язаною з ними зоною підвищеної тріщинуватості. Науковою новизною роботи є встановлення переважного епігенетичного характеру накопичення арсену та ртуті у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна", також остаточно доведено наявність арсену та ртуті в органічній складовій вугілля розглянутого пласта. Практичне значення роботи полягає у побудові карт ізоконцентрат арсену і ртуті та встановленні того факту, що виявлена висока концентрація розглянутих елементів у вугіллі фракцій великої щільності буде призводити до їхнього накопичення у відходах гравітаційного збагачення.

Ключові слова: арсен, ртуть, токсичні елементи, геолого-промисловий район, коефіцієнт кореляції, лінійне рівняння регресії, статистичний зв'язок.

Вступ. На сьогодні для вирішення складних екологічних питань у вуглевидобувних регіонах, дослідження токсичних і потенційно токсичних елементів у вугільних пластах (до яких зокрема належать ртуть і арсен [9]) є обов'язковими, що дає змогу визначати вплив на довкілля вугледобувних і вуглезбагачувальних

підприємств, а також установ вугільної теплоенергетики.

Вивчення особливостей розподілу токсичних елементів у вугіллі пов'язано із зростанням вимог до охорони навколишнього середовища, які обумовлюють потребу в нових науково обґрунтованих методах прогнозування вмісту

Цитування: Ішков В.В., Козій Є.С. Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k_5 шахти "Капітальна", Донбас. *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 73—86. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073>

токсичних елементів у гірській масі, що видобувається шахтами та є у відходах видобутку і вуглезабагачення.

Вміст ртуті й арсену у вугіллі привертає особливу увагу фахівців у області екологічної геохімії через їхні високі концентрації у вугільних пластах, здатність накопичуватися у живих організмах та токсичність. Актуальність цієї проблеми визначається законом України "Про оцінку впливу на довкілля" від 23.05.2017 р. № 2059-VIII [27].

Питанню вивчення геохімії токсичних та потенційно токсичних елементів-домішок вугілля присвячено багато робіт. Так, Я.Е. Юдович з М.П. Кетрис систематизували деякі раніше опубліковані дані про елементи-домішки у вугіллі Донбасу [32]. Авторами досліджувалися всі елементи у вугіллі родовищ світу, які є небезпечними для довкілля, зокрема ртуть і арсен.

І.В. Бучинська вивчала геохімію вугілля геолого-промислових районів Львівсько-Волинського басейну. Вона побудувала карти ізоконцентрат елементів-домішок з вугільних пластів та проаналізувала їхнє площинне поширення, а також умови утворення аномальних концентрацій [2].

Варто зазначити численні роботи А.Ф. Горюго і Н.А. Горюгої [3–5], які займалися вивченням розподілу та вмісту токсичних елементів у продуктах видобутку й відходах перероблення антрацитів декількох геолого-промислових районів Донбасу. Ці автори створили кадастр "токсичності" гірничої маси, вугілля, золи вугілля, продуктів видобутку й відходів перероблення вугілля, а також побудували прогнозні картографічні схеми його "токсичності".

З оцінкою вугільних родовищ, як супутнього джерела дорогоцінних металів і впливу токсичних елементів на навколишнє середовище, пов'язані роботи О.Р. Куліненка і Т.В. Барни [25]. З метою реконструкції умов торфонакопичення Т.В. Барною було проведено детальне вивчення "супутніх елементів" вугільного пласта c_{11} на шахті "ім. Героїв Космосу" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по 24 перетинах.

В.В. Ішковим разом з А.І. Чорнобук, Д.Я. Михальчонок, В.В. Дворецьким [17, 18] досліджено особливості розподілу цілого ряду токсичних та потенційно токсичних елементів у продуктах й відходах збагачення Краснолиманської й Добропільської вуглезабагачувальних фабрик Донбасу.

У попередніх роботах авторами [10–12, 14–16, 19–24] досліджено особливості розподілу токсичних й потенційно токсичних елементів у вугільних пластах Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Західного Донбасу, Донецько-Макіївського геолого-промислового району [46] та берилію у вугільному пласті k_5 шахти "Капітальна" [13]. До сьогодні розподіл ртуті й арсену у вугільному пласті k_5 шахти "Капітальна" не досліджувався.

Мета цієї роботи полягає у встановленні особливостей розподілу арсену і ртуті у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна" та основних генетичних причин, що їх обумовлюють. Об'єкт дослідження — вугільний пласт k_5 в межах поля шахти "Капітальна", яка розташована у Красноармійському геолого-промислового районі.

Методи. Особливість виконаних досліджень полягає у неможливості безпосереднього спостереження геологічних процесів, пов'язаних із накопиченням та розподілом елементів у геологічних об'єктах. У таких випадках вивчення їх динаміки традиційно виконується шляхом порівняння статистичних даних й аналізування картографічних матеріалів стосовно розподілу хімічних елементів на цих об'єктах. Отримані результати аналізуються з урахуванням фізико-хімічних й геологічних особливостей. Тобто, отримання інформації щодо розподілу хімічних елементів у геологічних об'єктах є першим етапом дослідження, що йде від узагальнення фактичного матеріалу, через його теоретичне осмислення до перевірки виявлених закономірностей дослідним шляхом.

Проби відібрано в гірських виробках (пластові проби, відібрані борозновим способом [30]) та з дублікатів керна особисто авторами за участю співробітників геологічних служб вугледобувних підприємств і різних виробничих геологорозвідувальних організацій за період 1981–2014 рр. Обсяг контрольного випробування становив 5 % від загального обсягу проб.

Макроскопічно за допомогою стандартних мінералогічних методів із матеріалу цих проб було виділено сульфідні, силікатні і карбонатні фракції.

Кожна мінеральна фракція із неорганічної частини вугільного пласта k_5 відбиралася цілеспрямовано в гірських виробках шахти і керна з восьми свердловин. Усього було відібрано 30 проб кожної мінеральної фракції. Насамперед по візуально макроскопічно помітних текс-

турно-структурних ознаках кожна з них поділялась на дві групи (по 15 проб у кожній). У першій групі проб були зразки, що мали явні ознаки сингенетичного утворення. На прикладі сульфідної фракції це були, як правило, поодинокі вкраплення у вугіллі кристалів розміром не більше 4 мм та їх зростків, що утворювали незначні сферичні конкреції та дрібні лінзоподібні прошарки, розташовані згідно з загальною шаруватістю пласта і не ближче 5 см від тріщини. У другій групі були сульфідні зразки яких мали всі безперечні ознаки епігенетичного утворення. Їх відібрано з матеріалу тріщин, що є січними, відносно вугільного пласта. Аналогічно відібрано проби силікатних та карбонатних фракцій.

Мінеральний склад фракцій контролювався за допомогою методів оптичної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу. За комплексом текстурних ознак визначались їх епігенетична чи сингенетична природа. Кількість вуглисто-мінеральних зростків по окремих фракціях не перевищувала 10 %. Отже, ідентифікація мінерального складу неорганічної частини вугільних пластів відбувалася на трьох різномасштабних рівнях: макрорівні — візуально стандартними мінералогічними методами; мікрорівні — за допомогою методів оптичної мікроскопії мікроскопами МІН-8 та МБС-9; ультрамікрорівні — за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу.

Всі аналітичні роботи виконувалися в центральних сертифікованих лабораторіях виробничих геологорозвідувальних організацій. Вміст ртуті визначався атомно-абсорбційним аналізом, а арсену — згідно з [29]. На внутрішній лабораторний контроль направлено 7 % дублікатів проб. Зовнішньому лабораторному контролю піддано 10 % дублікатів проб. Якість результатів аналізів (правильність і відтворюваність) оцінювалася як значимість середньої систематичної похибки, яка перевіряється за допомогою критерію Стьюдента і значимість середньої випадкової похибки, що перевіряється за допомогою критерію Фішера. Оскільки вказані похибки за рівня значимості 0,95 були не значимими, якість аналізів визнано задовільною.

За допомогою програм *Excel 2016* і *Statistica 11.0* на початковому етапі оброблення первинної геохімічної інформації розраховувалися значення основних описових статистичних показників, виконувалася побудова частотних

гістограм вмісту та встановлення законів розподілу ртуті й арсену.

Під час оцінювання зв'язку цих елементів з органічною або мінеральною складовою вугілля використовувались: коефіцієнти спорідненості з органічною речовиною F_o , що показують відношення вмісту елементів у вугіллі з малою (<1,3) і високою щільністю (>2,2 г/см³), отже, 28 проб розділено на 10 фракцій; коефіцієнти наведеної концентрації $F_{нк}$, які показують відношення вмісту елементів у фракції (C_i) до вмісту у вихідному вугіллі; коефіцієнти кореляції нормованих значень вмісту досліджуваних елементів і зольності вугілля, а також коефіцієнти наведеного вилучення елемента у фракції різної щільності.

Для побудови усіх карт використовувалася програма *Surfer 11*. У ході побудови карт, графіків, розрахунку коефіцієнтів кореляції та рівнянь регресії всі значення концентрацій ртуті та арсену й технологічних параметрів вугілля нормувались за формулою:

$$X_{норм} = (X_i - X_{min}) / (X_{max} - X_{min}),$$

де X_i — результат одиничного значення концентрації елемента; X_{max} — результат максимального значення концентрації елемента; X_{min} — результат мінімального значення концентрації елемента.

Нормування здійснювалося для зведення вибірки до одного масштабу незалежно від одиниць виміру та розмаху значень у вибірках.

Результати. Шахта "Капітальна" (до 2010 р. шахта "Стаханова") — одна із найбільших шахт України, розташована у м. Мирноград Донецької області. Вона розташована в центральній частині Красноармійського геолого-промислового району. Загальна площа шахтного поля становить 60 км², в середньому 17 км за простяганням і 3,5 км за падінням. Вугільний пласт k_5 має потужність 0,55—2,2 м і представлений маркуванням від Г до Ж.

У межах поля шахти "Капітальна" концентрація арсену по пласту k_5 змінюється від 34,8 до 61,5 г/т, за середнього значення по пласту 44,66 г/т. Це в 4,96 рази перевищує кларк арсену для кам'яного вугілля світу, що наведено у [32]. На побудованій карті ізоконцентрат можна виділити одну значну зону підвищеного вмісту арсену. Вона розташована на ділянці свердловин № 10297, № 2877, № 2952 та № 232 у північно-західній частині шахтного поля (рис. 1), із вмістом арсену, г/т: 61,5; 56; 55,3;

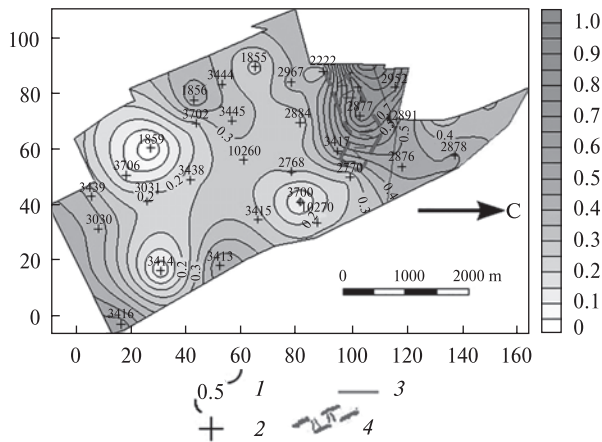


Рис. 1. Карта ізоконцентрат нормованого вмісту As у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна". Тут і далі: 1 — ізолінії нормованого вмісту; 2 — свердловини; 3 — розривні порушення; 4 — зона підвищеної тріщинуватості

Fig. 1. Map of isoconcentrates of normalized As content in the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna". Here in after: 1 — isolines of normalized content; 2 — well bores; 3 — faults; 4 — zone of increased fracture

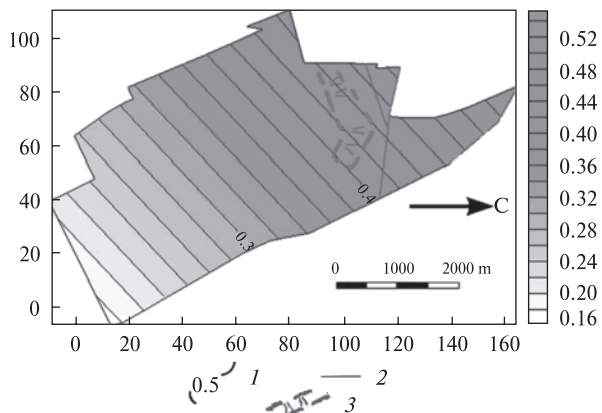


Рис. 2. Карта зміни регіональної складової нормованого вмісту As у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна". Тут і далі: 1 — ізолінії нормованого вмісту; 2 — розривні порушення; 3 — зона підвищеної тріщинуватості

Fig. 2. Map of changes in the regional component of the normalized As content in the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna". Here in after: 1 — isolines of normalized content; 2 — faults; 3 — zone of increased fracture

54,3 відповідно. Ця зона просторово приурочена до розривних порушень західного й південно-західного простягання та ділянки підвищеної тріщинуватості вуглевмісних порід, що генетично пов'язано з цими порушеннями. Мінімальне значення вмісту арсену вугільного пласта відзначено в керні із св. № 1859, яка розташована на південному заході й становить 34,8 г/т.

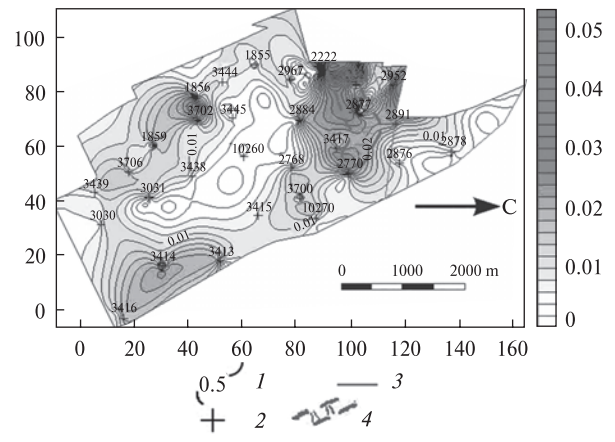


Рис. 3. Карта значень градієнта нормованої концентрації As у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна"

У регіональному плані (рис. 2) у межах поля шахти "Капітальна" концентрація арсену збільшується в північно-західному напрямку.

На карті значень градієнтів концентрації арсену по площі вугільного пласта k_5 (рис. 3), яка дає змогу наочно візуалізувати її мінливість, а отже, й інтегральну мінливість факторів, які впливають на вміст цього елемента, чітко виділяється зона підвищених значень у північно-західній частині шахтного поля. Вона розташована на ділянці біля св. № 2222, № 232, № 3417 та № 2770 і майже повністю збігається з зоною підвищеної тріщинуватості, що пов'язана із субширотними тектонічними порушеннями.

Концентрація ртуті по пласту k_5 змінюється в межах від 0,26 до 0,53 г/т, за середнього значення по пласту 0,35 г/т. Це в 3,5 рази перевищує кларк ртуті для кам'яного вугілля світу, що наведено у [32]. На карті ізоконцентрат нормованого вмісту ртуті на загальному фоні виділено одну ділянку з аномально підвищеним вмістом ртуті. Вона, як і у випадку із арсеном, просторово пов'язана із розривними порушеннями західного й південно-західного простягання, та збігається із зоною підвищеної тріщинуватості, що генетично пов'язано з цими порушеннями. Ця ділянка локалізована біля св. № 10297, № 2952, № 2877 й № 232 у північно-західній частині шахтного поля (рис. 4), із концентраціями ртуті у вугіллі проб з керна цих св. 0,53 г/т, 0,5 г/т, 0,47 г/т й 0,46 г/т відповідно. Мінімальне значення вмісту ртуті (0,26 г/т) у вугільному пласті відзначено у про-

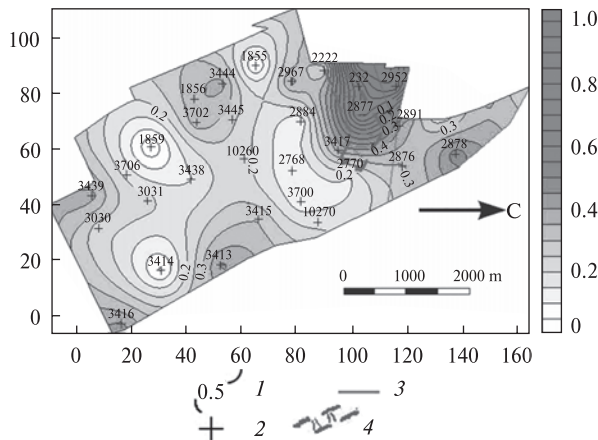


Рис. 4. Карта ізоконцентрат нормованого вмісту Hg у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна"

Fig. 4. Map of isoconcentrates of normalized Hg content in the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

бах з керну св. № 1859, яка розташована на південному заході. У регіональному плані (рис. 5) концентрація ртуті у межах поля шахти "Капітальна" збільшується в північно-західному напрямку.

На карті значень градієнтів концентрації ртуті по площі вугільного пласта k_5 (рис. 6), як і у випадку із арсеном, виділяється зона підвищених значень, яка розташована в північно-західній частині поля шахти, біля св. № 2222, № 232, № 3417 та № 2770. Так само, як і у випадку із арсеном, вона просторово майже повністю збігається із зоною підвищеної тріщинуватості.

Аналіз побудованих карт (рис. 1, 3, 4 і 6) та їх зіставлення з даними результатів геологорозвідувальних та експлуатаційних робіт, виконаних по пласту k_5 , свідчить про наявність, принаймні, просторового зв'язку ділянки з підвищеною концентрацією ртуті й арсену із зоною підвищеної тріщинуватості, яка зі свого боку, генетично обумовлена особливостями формування тектонічних порушень субширотного напрямку (апофізами Центрального насуву). Зростання регіональної складової нормованого вмісту цих елементів у вугільному пласті k_5 також спостерігається у загальному напрямку до Центрального насуву (рис. 2 і 5). Це дає підставу припустити, що формування підвищених концентрацій ртуті й арсену у вугіллі пласта носило епігенетичний характер і пов'язане з особливостями загальних геодинамічних процесів, які суттєво впливали на речовинний склад вже сформованої вугленосної товщі.

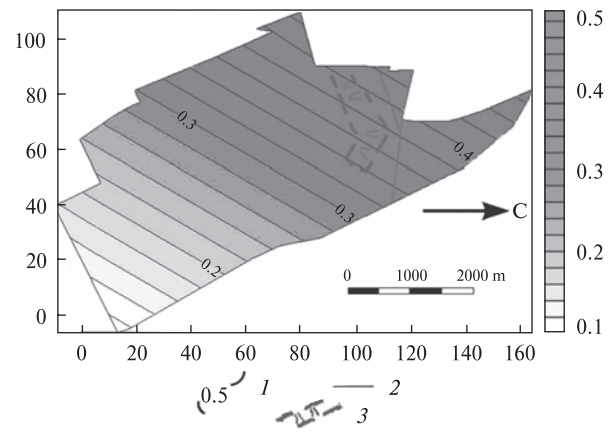


Рис. 5. Карта зміни регіональної складової нормованого вмісту Hg у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна"

Fig. 5. Map of changes in the regional component of the normalized Hg content in the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

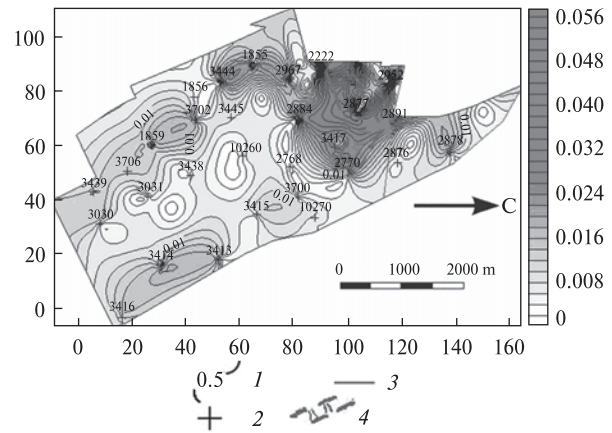


Рис. 6. Карта значень градієнта нормованої концентрації Hg у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна"

Fig. 6. Gradient map of the normalized concentration of Hg in the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

Стосовно вмісту ртуті у вугіллі Донбасу присвячено значний обсяг наукових джерел, спробу узагальнення яких здійснили О.Г. Дворніков і С.І. Кирикилиця у роботі [7]. За їхніми даними, у розподілі ртуті проявляється полімодальність: разом з фоновими значеннями виділяються підвищені й аномально високі. Автори доводять загальний тектонічний контроль "ртутоносності" вугілля. Ідею, стосовно генетичного зв'язку аномально високих концентрацій ртуті й арсену з наявністю розривних порушень і особливо пов'язаних з ними зон екзогенної тріщинуватості, підтверджено результатами наших попередніх досліджень особливостей розподілу цих елементів у вугільних пластах активних шахт Павлоградсько-Петро-

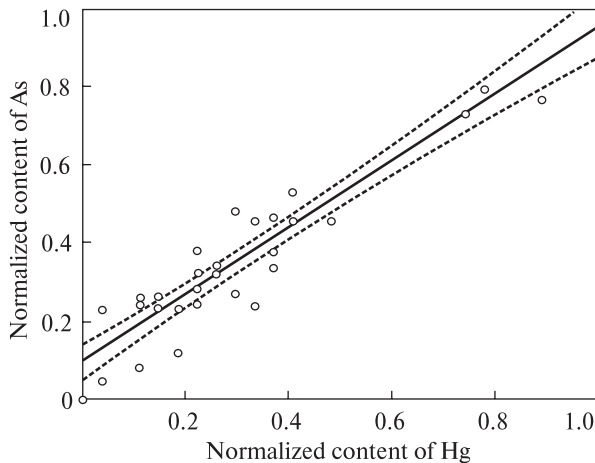


Рис. 7. Графік рівняння регресії між вмістом арсену та ртуті вугільного пласта k_5 поля шахти "Капітальна"
Fig. 7. Graph of the regression equation between the normalized content of arsenic and mercury of the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

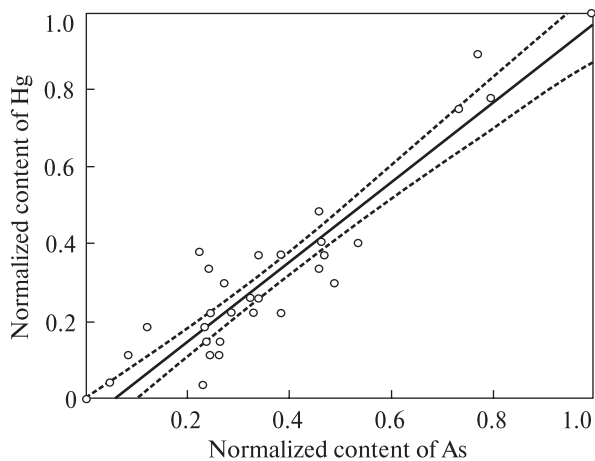


Рис. 8. Графік рівняння регресії між нормованими значеннями вмісту ртуті й арсену вугільного пласта k_5 поля шахти "Капітальна"
Fig. 8. Graph of the regression equation between the normalized content of mercury and arsenic of the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

павлівського геолого-промислового району [10—12, 14—16, 19—24]. Локалізація аномальної зони концентрацій ртуті й арсену, а також їхніх максимальних градієнтів по пласту k_5 шахти Капітальна саме в зоні підвищеної тріщинуватості свідчить, що субширотні розривні порушення слугували транзитним каналом, а зона підвищеної тріщинуватості відіграла контролювальну роль в їх накопиченні. Подібна картина впливу тектонічного фактора спостерігається і на родовищах антрацитів пермського, і триасового віку китайської провінції

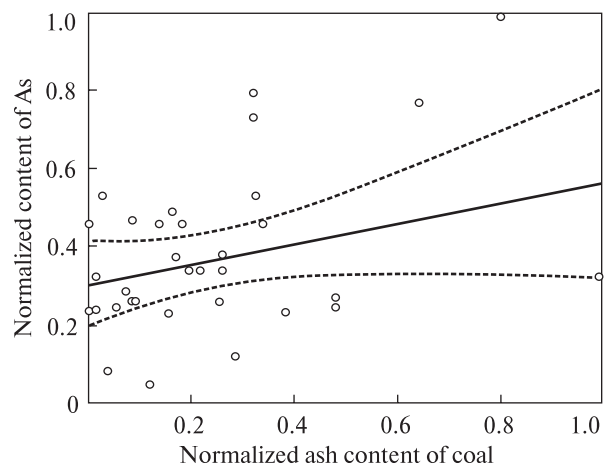


Рис. 9. Графік рівняння регресії між нормованими значеннями вмісту арсену та зольності вугільного пласта k_5 поля шахти "Капітальна"
Fig. 9. Graph of the regression equation between the normalized content of arsenic and ash of the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

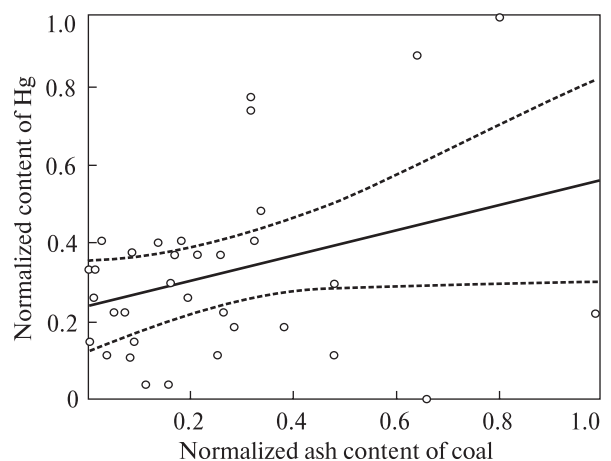


Рис. 10. Графік рівняння регресії між нормованими значеннями вмісту ртуті та зольності вугільного пласта k_5 поля шахти "Капітальна"
Fig. 10. Graph of the regression equation between the normalized content of mercury and ash of the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

Гуйчжоу (Guizhōu) [37, 41]. Там максимальні концентрації ртуті й арсену у вугільних пластах формують ділянки поблизу тектонічних порушень, розташованих субпаралельно осі регіональної антиклінальної структури.

Лінійне рівняння регресії, що характеризує зв'язок між нормованим вмістом арсену та ртуті у вугільному пласті k_5 : $As = 0,0947 + 0,8605 \times h$ (рис. 7), а ртуті та арсену: $Hg = -0,0599 + 1,0263 \times As$ (рис. 8). Коефіцієнт кореляції між значеннями вмісту арсену та ртуті дорівнює 0,94, що вказує на наявність

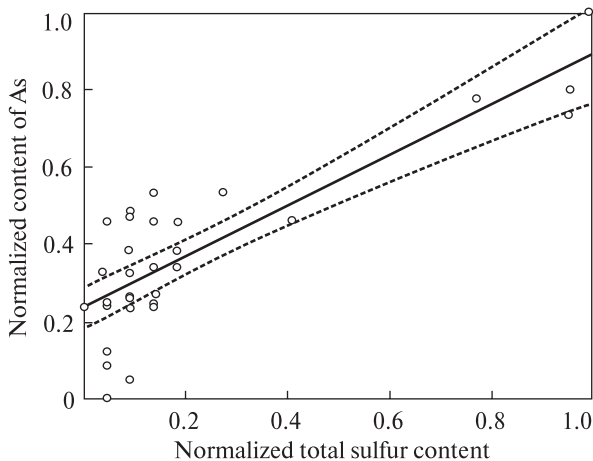


Рис. 11. Графік рівняння регресії між нормованими вмістом арсену та вмістом сірки загальної вугільного пласта k_5

Fig. 11. Graph of the regression equation between the normalized content of arsenic and total sulfur content of the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

дуже сильного прямого кореляційного зв'язку між цими параметрами.

Лінійне рівняння регресії, що характеризує зв'язок між нормованими значеннями вмісту арсену та зольності вугілля: $As = 0,3047 + 0,2555 \times A^d$ (рис. 9). Коефіцієнт кореляції між значеннями вмісту арсену та зольності вугілля пласта k_5 дорівнює 0,28, що вказує на наявність слабого прямого кореляційного зв'язку між цими параметрами.

Лінійне рівняння регресії, що характеризує зв'язок між нормованими значеннями вмісту ртуті та зольності вугілля: $Hg = 0,2373 + 0,3232 \times A^d$ (рис. 10). Коефіцієнт кореляції між значеннями вмісту ртуті та зольності вугілля пласта k_5 дорівнює 0,33, що вказує, як і у випадку з арсеном, на наявність слабого прямого кореляційного зв'язку між цими параметрами.

Подібний позитивний зв'язок арсену та ртуті з зольністю вугільних пластів зазначено на вугільних родовищах Бельгії [34], Болгарії [38], Греції [43], Індії [45], Казахстану [1], Канади [44] та США [36].

Згідно з О.О. Сауковим, накопичення ртуті в алюмосилікатному матеріалі осадових порід є результатом потужного поглинання цього елемента дисперсними фазами, насамперед, глинистою речовиною [28]. Є всі підстави припускати наявність подібного механізму й у випадку з арсеном. У роботі [32] автори вказують, що проходження вмісту арсену та ртуті через мак-

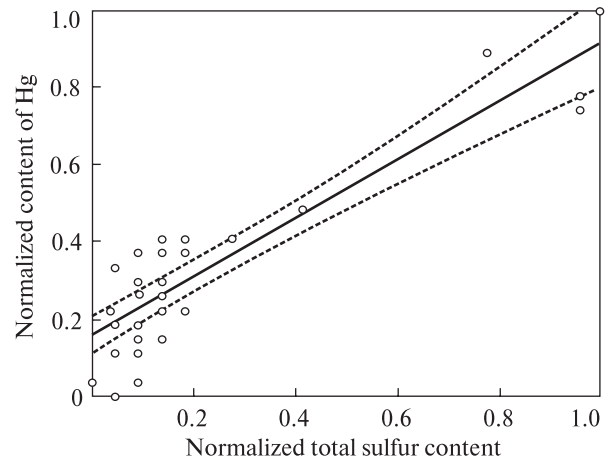


Рис. 12. Графік рівняння регресії між вмістом ртуті та вмістом сірки загальної вугільного пласта k_5 поля шахти "Капітальна"

Fig. 12. Graph of the regression equation between the normalized content of mercury and total sulfur content of the coal seam k_5 of the minefield "Kapitalna"

симум за середніх значень зольності свідчить про наявність органічних концентраторів цих елементів у вугіллі, і в цьому випадку їх кореляційний зв'язок із зольністю може проявлятися слабо. Таке припущення повністю підтверджується встановленим нами характером зв'язку ртуті та арсену із зольністю пласта k_5 шахти Капітальна (рис. 9, 10).

З метою кількісного встановлення зв'язку розглянутих елементів з органічною та мінеральною складовою вугілля пласта виконано фракційний аналіз за щільністю. Його результати наведено у табл. 1.

Розгляд результатів аналізу вмісту арсену та ртуті у вугіллі фракцій з різною щільністю, наведених у табл. 1, та геохімічних особливостей цих елементів дає змогу зробити певні висновки. По-перше, у вугіллі розглянутого пласта присутня частка арсену і ртуті, яка пов'язана з органічною складовою вугілля. Саме вона домінує у фракції щільності $<1,3 \text{ г/см}^3$. Отже, можна вважати, що середній вміст арсену та ртуті в органічній складовій вугілля пласта становить, відповідно, 9,32 та 0,17 г/т. Необхідно зазначити, що накопичення арсену та ртуті в органічній частині вугілля може бути результатом епігенетичних процесів. Експериментально доведено сорбцію газоподібної ртуті органічною речовиною вугілля [31], а для арсену допускається ще й комплексування з гідроксильними функціональними групами органічної речовини вугілля [35]. По-друге, у фрак-

Таблиця 1. Середній вміст арсену та ртуті у вугіллі фракцій з різною щільністю

Table 1. The average content of arsenic and mercury in coal fractions with different densities

Щільність фракцій вугілля, г/см ³	<1,3	1,3–1,4	1,4–1,5	1,5–1,6	1,6–1,7	1,7–1,8	1,8–1,9	1,9–2,0	2,0–2,2	>2,2
Середній вміст арсену, г/т	9,32	21,84	25,64	32,45	36,59	36,92	57,32	68,13	92,59	138,46
Середній вміст ртуті, г/т	0,17	0,39	0,46	0,61	0,63	0,69	1,75	4,28	5,74	7,23
Середній коефіцієнт наведеної концентрації арсену	0,22	0,51	0,60	0,85	0,86	1,32	1,59	1,74	2,17	3,25
Середній коефіцієнт наведеної концентрації ртуті	0,52	1,18	1,39	1,85	1,91	2,10	5,30	12,97	17,39	21,91

Таблиця 2. Результати аналізу проб мінеральної складової вугілля

Table 2. The results analysis of samples of the mineral component of coal

Назва фракції	Склад фракції за результатами макро- і мікроскопічного дослідження	Склад фракції за результатами рентгеноструктурного дослідження	Середній вміст ртуті в цілому по фракції, г/т	Середній вміст ртуті окремо по групах син- і епігенетичного походження речовини фракції, г/т	Середній вміст арсену в цілому по фракції, г/т	Середній вміст арсену окремо по групах син- і епігенетичного походження речовини фракції, г/т
Сульфідна сингенетична	Пірит	Пірит, а також нетипові: піролюзит, каолінит, кварц, гематит	1,49	0,8	242,9	164,57
Сульфідна епігенетична	Пірит	Пірит, галеніт, халькопірит, сфалерит, а також нетипові: піролюзит, дикіт*, кварц, гематит		4,9		625,36
Силікатна сингенетична	Кварц і глинисто-гідрослюди́ста речовина (переважно каолініт-ілітенового складу)	Кварц, каолінит, іліт, мусковіт, галуазит, пірит, кальцит і сидерит	0,61	0,29	7,68	6,52
Силікатна епігенетична	Кварц і глинисто-гідрослюди́ста речовина (переважно каолініт-ілітенового складу)	Кварц, каолінит, іліт, дикіт*, накріт, монтморилоніт, галуазит, а також нетипові: пірит, кальцит і сидерит		0,77		8,14
Карбонатна сингенетична	Кальцит	Кальцит, сидерит, а також нетипові: каолінит, кварц та іліт	0,09	0,06	11,04	10,61
Карбонатна епігенетична	Кальцит	Кальцит, доломіт, сидерит, анкерит, а також нетипові: кварц, каолінит та дикіт*		0,28		12,97

* Раніше дикіт вперше макро- і мікроскопічно діагностовано у гідротермально змінених вуглевмісних породах Красноармійського геолого-промислового району [10].

* Earlier, dykit was first diagnosed macro- and microscopically in hydrothermally altered coal-bearing rocks of the Krasnoarmiyskiy geological and industrial area [10].

ціях щільності 1,3—1,8 г/см³ істотну роль в концентрації цих елементів, імовірно, відіграють алюмосилікатна й карбонатна складові мінеральної частини вугілля. По-третє, з фракції щільністю 1,8 і вище (це особливо наочно проявлено у фракції щільністю >2,2), головну роль у накопиченні арсену та ртуті відіграє саме сульфідна частина мінеральної складової вугілля. Другий та третій висновки було підтверджено результатами мікроскопічних досліджень препаратів, виготовлених з матеріалу різних фракцій. По-четверте, висока концентрація розглянутих елементів у фракціях великої щільності буде призводити до їхнього накопичення у відходах гравітаційного збагачення, причому вміст може істотно перевищувати гранично допустимі концентрації (ГДК).

Лінійне рівняння регресії, що характеризує зв'язок між нормованими вмістом арсену та вмістом сірки загальної вугільного пласта k_5 : $As = 0,2313 + 0,6546 \times S_i^d$ (рис. 11). Коефіцієнт кореляції між значеннями вмісту арсену та вмістом сірки загальної дорівнює 0,84, що вказує на наявність дуже високого прямого кореляційного зв'язку між цими параметрами.

Лінійне рівняння регресії, що характеризує зв'язок між нормованими вмістом ртуті та вмістом сірки загальної вугільного пласта k_5 : $Hg = 0,1593 + 0,758 \times S_i^d$ (рис. 12). Коефіцієнт кореляції між значеннями вмісту ртуті і вмістом сірки загальної дорівнює 0,89, що вказує на наявність дуже високого прямого кореляційного зв'язку між цими параметрами.

Загалом прямий кореляційний зв'язок між концентраціями арсену та ртуті з вмістом сірки відзначається на багатьох вугільних родовищах [39].

Я.Е. Юдович і М.П. Кетріс [32] вказують, що у вугіллі можна очікувати наявність принаймні трьох форм ртуті та арсену: в складі органічної речовини, силікатної складової мінеральної речовини і її сульфідної фракції. Ми загалом поділяємо ці погляди. Але для генетичної інтерпретації та встановлення вкладу різних форм-носіїв, хоча б на якісному рівні, простої констатації наявності тих чи інших форм, що можливо вміщують ці елементи, явно недостатньо. Саме для з'ясування цих обставин нами відібрано з гірничих виробок по 30 проб сульфідної, силікатної та карбонатної фракції мінеральної частини вугілля (по 15 проб з кожної фракції з однозначними ознаками сингенетичного й епігенетичного поход-

ження). Результати аналізу мінеральної складової за результатами макро- і мікроскопічного, а також за результатами рентгеноструктурного досліджень і складу цих проб вугілля на ртуть і арсен наведено в табл. 2.

Аналіз даних, наведених у табл. 2, дає змогу однозначно судити про вирішальну роль епігенетичних процесів у формуванні аномально високих концентрацій арсену і ртуті у вугільному пласті k_5 шахти Капітальна. Середній вміст арсену і ртуті у всіх мінеральних фракціях істотно вищий в матеріалі епігенетичного походження. При цьому необхідно особливо підкреслити головну участь сульфідної фракції у складі мінеральної складової вугілля пласта в загальній, інтегральній концентрації розглянутих елементів. Важливо відзначити, що цей висновок підтверджується як непрямыми результатами досліджень (наявність дуже високого тісного прямого кореляційного зв'язку між вмістом арсену та ртуті з концентрацією сірки загальної), так і прямими даними (результатами аналізів макроскопічно виділеного піриту із вугільного пласта у гірських виробках).

Повсюдне знаходження арсену та ртуті у піриті, що відзначається багатьма дослідниками [24, 40, 42, 47], може бути результатом різних процесів. По-перше, у піриті можуть міститися мікровключення власних мінеральних фаз цих елементів. Наприклад, О.Г. Дворніков у роботі [6] зазначає наявність кіноварі в прожилках і жовнях піриту з явними ознаками епігенезу у вугіллі поблизу сульфідних рудних тіл. Аналогічну ситуацію описано Е.С. Мейтовим [26] у вугіллі Іргенського родовища (Східний Сибір, РФ). Дослідження зразків вугілля з родовищ провінції Гуйчжоу виявило зростки піриту з арсенопіритом [33]. По-друге, вважається, що арсен і ртуть можуть ізоморфно входити в структуру піриту [8, 40]. По-третє, унаслідок своїх особливих властивостей пірит може виконувати функції своєрідного "колектора" відносно до цих елементів і поглинати їх з газово-рідкого флюїду навколишнього середовища [31, 40]. Незважаючи на всі розбіжності механізмів перерахованих процесів, необхідно зазначити, що їх масштабна реалізація можлива тільки внаслідок епігенетичних перетворень вугленосної товщі під впливом різних геодинамічних чинників.

Наукова новизна і практична значущість. Головне наукове значення отриманих результатів полягає у встановленні основних особливос-

тей мінливості розподілу арсену і ртуті у вугіллі пласта і їхніх генетичних причин. Практичне значення отриманих результатів в тому, що побудовані карти є фактологічною основою для довгострокового прогнозу концентрацій цих елементів у видобутій шахтою гірничій масі. Розраховані рівняння регресії між вмістом арсену і ртуті та зольності й сірки загальної дають змогу прогнозувати концентрацію цих елементів у вугільному пласті. Ці рівняння можуть бути використані для коротко- і середньострокового прогнозу їхнього вмісту в гірничій масі, що видобувається шахтою. Такий прогноз слугуватиме основою для екологічних оцінок діяльності тепло- і електрогенерувальних підприємств, знаходження технічних способів і проектування технологічних рішень, спрямованих на зниження вмісту арсену та ртуті у продуктах і відходах вуглезабагачення.

Висновки. На основі отриманих результатів статистичного оброблення геохімічної інформації й аналізу побудованих карт ізоконцентрат та градієнтів арсену і ртуті й карт регіональної складової вмісту цих елементів можна сформулювати такі висновки:

1. Виявлено генетичний зв'язок підвищених концентрацій арсену і ртуті у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна" з тектонічними порушеннями субширотного напрямку, які є апофізами Центрального насуву і пов'язаною з ними зоною підвищеної тріщинуватості. Причому локалізація аномальної зони вмісту ртуті та арсену, а також їх максимальних градієнтів саме в зоні підвищеної тріщинуватості свідчить, що субширотні розривні порушення служили транзитним каналом, а зона підвищеної тріщинуватості відіграла контролювальну роль в накопиченні цих елементів.

2. Опосередкованим і прямим шляхом вперше доведено наявність арсену і ртуті в органічній складовій вугілля розглянутого пласта. Об-

числено середній вміст цих елементів, що становить для арсену 9,32 г/т, для ртуті — 0,17 г/т.

3. Виявлено, що у фракціях вугілля пласта щільністю 1,3—1,8 г/см³ істотну роль в концентрації арсену та ртуті переважно грають алюмосилікатна і карбонатна складові мінеральної частини вугілля, а для фракції щільністю 1,8 г/см³ і вище, що особливо проявляється у фракції щільністю >2,2 г/см³, головну роль в накопиченні цих елементів відіграє саме сульфідна частина мінеральної складової вугілля. Висока концентрація розглянутих елементів у вугіллі фракцій великої щільності буде сприяти до їх накопичення у відходах гравітаційного збагачення, що може призвести до істотного перевищування в них ГДК цих елементів.

4. Результати аналізу цілеспрямовано відібраних проб сульфідної, силікатної і карбонатних фракцій з неорганічною складовою вугільного пласта і сингенетичного, і епігенетичного походження, переконливо свідчать про переважно епігенетичний характер накопичення арсену і ртуті.

5. Арсен і ртуть у вугільному пласті k_5 поля шахти "Капітальна" формують геохімічну асоціацію, що має парагенетичний характер, який обумовлено не тільки їх подібними геохімічними особливостями, але і спільністю їх переважно епігенетичного походження, так і спільністю речовини, що їх концентрує у вугільному пласті.

Перспективи подальшого вивчення арсену і ртуті та інших токсичних й потенційно токсичних елементів у вугіллі Донбасу полягають у дослідженні розповсюдження цих елементів у вугіллі пластів з іншими ступенями вуглефікації з метою встановлення особливостей їх накопичення, що сприятиме розробленню способів та методів визначення як їхньої наявності, так і прогнозу технологічних параметрів вугілля та мінливості тріщинуватості вугільних пластів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Беляев В.К., Педаш Е.Т., Ко Н.А. Малые элементы в углях и вмещающих породах Шубаркольского месторождения. *Разведка и охрана недр*. 1989. № 11. С. 12—16.
2. Бучинська І., Лазар Г., Савчинський Л., Шевчук О. Умови утворення вугілля пласта n_8 Львівсько-Волинського басейну за геохімічними даними. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2013. Вип. 1—2 (162—163). С. 32—41.
3. Гороя Н.А. Кадастр токсичности продуктов добычи и отходов переработки антрацитов шахтопластов и шахт Донбасса. *Сб. науч. тр. Донбас. горно-металлург. ин-та*. 1999. 9. С. 10—14.
4. Гороя Н.А. Токсичные элементы в горной массе, антрацитах и золе антрацитов Донбасса. *Наук. вісн. Нац. гірничої акад. України*, 1999. 3. С. 31—33.
5. Горовой А.Ф., Гороя Н.А. Оценка токсичности продуктов добычи и отходов переработки антрацитов Донбасса. *Уголь Украины*. 1997. 12. С. 38—39.

6. Дворников А.Г. Новые данные о генезисе ореолов ртути в углях Донбасса. *Докл. АН СССР*. 1981. **256**, № 6. С. 1478—1480.
7. Дворников А.Г., Кирикилици С.И. Ртутоносность углей Донецкого бассейна. Москва: Недра, 1987. 155 с.
8. Дворников О.Г. До питання про розподіл ртуті в антрацитах Боково-Хрустальської котловини (Донбас). *Допов. АН УРСР. Сер. Б*. 1967. **29**, № 4. С. 293—298.
9. Инструкция по изучению токсичных компонентов при разведке угольных и сланцевых месторождений. Отв. исп. В.Р. Клер. Москва: АН СССР, Ин-т литосферы, 1982. 84 с.
10. Ішков В.В., Козій Є.С. Особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів в основних вугільних пластах по розрізу Красноармійського геолого-промислового району Донбасу. *II Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених, аспірантів і студентів "Проблеми розвитку гірничопромислових районів"*. ДонНТУ, 30 жовт. 2019 р. Покровськ, 2019. С. 3—14.
11. Ішков В.В., Козій Є.С. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта C_7^H шахти "Павлоградська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісн. Київ. нац. ун-ту. Геологія*. 2017. **79** (4). С. 59—66. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>
12. Ішков В.В., Козій Є.С. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта C_7^H шахти "Павлоградська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Восьма Всеукр. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих учених "Наукова весна"*. НТУ "Дніпровська політехніка" 26—27 квіт. 2017 р. Дніпро, 2017. С. 2—3.
13. Ішков В.В., Козій Є.С. Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті k_5 шахти "Капітальна" Красноармійського геолого-промислового району Донбасу. *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Географ. та геол. науки*. 2020. **25**, № 1(36). С. 214—227. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1\(36\).205180](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1(36).205180)
14. Ішков В.В., Козій Є.С. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта C_{10}^B шахти "Дніпровська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Зб. наук. пр. "Геотехнічна механіка"*. 2017. Вип. 133. С. 213—227.
15. Ішков В.В., Козій Є.С. Новые данные о распределении токсичных и потенциально токсичных элементов в угле пласта C_6^H шахты "Терновская" Павлоград-Петропавловского геолого-промышленного района. *Зб. наук. пр. Нац. гірн. ун-ту*. 2013. № 41. С. 201—208.
16. Ішков В.В., Козій Є.С. О распределении As, Hg, Be, F и Mn в угле пласта C_4 шахты "Самарская" Павлоград-Петропавловского геолого-промышленного района. *Матеріали IV Всеукр. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених "Молодь: наука та інновації"*, (Дніпро 6—7 груд. 2016 р.). Дніпро: НТУ "Дніпровська політехніка", 2016. **8**. С. 12—13.
17. Ішков В.В., Чернобук А.И., Михальчонок Д.Я. О распределении бериллия, фтора, ванадия, свинца и хрома в продуктах и отходах обогащения Добропольской ЦОФ. *Наук. вісн. Нац. гірн. акад. України*. 2001. № 4. С. 89—90.
18. Ішков В.В., Чернобук А.И., Дворецкий В.В. О распределении бериллия, фтора, ванадия, свинца и хрома в продуктах и отходах обогащения Краснолиманской ЦОФ. *Наук. вісн. Нац. гірн. акад. України*. 2001. № 5. С. 84—86.
19. Козій Є.С., Ішков В.В. Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів. *Зб. наук. пр. "Геотехнічна механіка"*. 2017. № 136. С. 74—86.
20. Козій Є.С. Миш'як, берилій, фтор і ртуть у вугіллі пласта C_8^B шахти "Дніпровська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісн. Дніпроп. ун-ту. Геол., географ.* 2018. **26** (1). С. 113—120. <https://doi.org/10.15421/111812>
21. Козій Є.С., Ішков В.В. Особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів в основних вугільних пластах по розрізу Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Форум гірників-2018: Матеріали міжнар. наук.-техн. конф. 10—13 жовт. 2018 р.* Дніпро: Нац. гірн. ун-т, 2018. С. 194—203. URL: <http://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/153644> (дата звернення 16.03.2021).
22. Козій Є.С. Особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта C_{10}^B шахти "Сташкова" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Зб. наук. пр. "Геотехнічна механіка"*. 2017. № 132. С. 157—172.
23. Козій Є.С., Ішков В.В. Розподіл токсичних елементів по пласту C_8^B шахти Західно-Донбаська Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Форум гірників-2017: Матеріали міжнар. конф., 4—7 жовт. 2017 р.* Дніпро: Нац. гірн. ун-т, 2017. С. 265—275. URL: <http://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/150746> (дата звернення 16.03.2021).
24. Козій Є.С. Токсичні та потенційно токсичні елементи у вугільних пластах Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району: автореф. дис. ... канд. геол. наук. НАН України. Ін-т геол. наук. Київ, 2019. 25 с.
25. Кулиненко О.Р., Барна Т.В. Ассоциация "малых" элементов в палеозойских углях Украины и геохимическая типизация бассейнов. *Геол. журн.* 1985. **45**, № 6. С. 80—84.
26. Мейтов Е.С. Металлоносность углей. *Угольная база России. Т. 4. Угольные месторождения Восточной Сибири (Тунгусский, Таймырский, бассейны, месторождения Забайкалья)*. Москва: ЗАО "Геоинформцентр", 2001. С. 293—301.
27. Про оцінку впливу на довкілля. Закон України від 23.05.2017 року № 2059-VIII. Верховна Рада України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2059-19#Text> (дата звернення 16.03.2021).

28. Сауков А.А. Геохимия ртути. Пл. ред. А.Е. Ферсман. Ленинград: Изд-во Акад. наук СССР, 1946. 129 с. (*Тр. Ин-та геол. наук АН СССР*. Вып. 78, Сер. № 17).
29. Топливо твердое. Методы определения мышьяка. ГОСТ 10478-93. Москва: Изд-во стандартов, 1993. 13 с.
30. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб. ГОСТ 9815-75. Москва: Изд-во стандартов, 1975. 8 с.
31. Хайретдинов И.А. К вопросу о газовых ореолах ртути. *Геохимия*. 1971. № 6. С. 668—683.
32. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с.
33. Belkin H.E., Zheng B.S., Zhou D.X., Finkelman R.B. Preliminary results on the geochemistry and mineralogy of arsenic in mineralized coals from endemic arsenosis areas in Guizhou Province, China. *Proc. of the 14th Annual Int. Pittsburgh Coal Conf. and Workshop (Beijing, China, 1997, Sept. 23—27)*. CD-ROM (Univ. of Pittsburgh), 1997. P. 1—20.
34. Block C., Dams R. Inorganic composition of Belgian coals and coal ashes. *Environ. Sci. Technol.* 1975. **9**, № 2. P. 146—150. RN:6184351
35. Clark P.J., Zingaro R.A., Irgolic K.J., McGinley N.N. Arsenic and selenium in Texas lignite. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1980. **7**, № 4. P. 295—314. <https://doi.org/10.1080/03067318008071492>
36. Coleman S.L., Bragg L.J. Distribution and mode of occurrence of arsenic in coal. *Recent Advances in Coal Geochemistry*. Eds. L.L. Chyi, C.-L. Chou. 1990. P. 13—26. (*Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* № 248).
37. Ding Z., Zheng B., Zhang J. et al. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China. *Appl. Geochem.* 2001. **16**. P. 1353—1360.
38. Eskenazy G. Geochemistry of arsenic and antimony in Bulgarian coals. *Chem. Geol.* 1995. **119**, № 1. P. 239—254. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00091-L](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00091-L)
39. Feng X., Hong Y. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China. *Fuel*, 1999. **78**, Iss. 10. P. 1181—1188.
40. Finkelman R.B. *Modes of occurrence of trace elements in coal*. Ph.D. Dissertation. College Park: Dept. Chem., Univ. of Maryland, 1980. 302 p.
41. Finkelman R., Belkin H.E., Zheng B. Health impacts of domestic coal use in China. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 1999. **96**, № 3. P. 3427—3431.
42. Finkelman R.B., Dulong F.T., Stanton R.W., Cecil C.B. Minerals in Pennsylvania coal. *Geology*. 1979. **10**. № 5. P. 2—5 (U.S. Geological Survey, Reston, VA 22092).
43. Georgakopoulos A., Fernandez-Turiel J.L., Filippides A. et al. Trace element contents of the Lava xylite/lignite and Ptolemais lignite deposits, Macedonia County, Greece. *Coal Science*. Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascon. *Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci. (Oviedo, Sept. 10—15, 1995)*. Amsterdam: Elsevier, 1995. Vol. 1. P. 163—166.
44. Goodarzi F. Elemental concentrations in Canadian coals. 2. Byron Creek collieries, British Columbia. *Fuel*. 1987. **66**, № 2. P. 250—254.
45. Hart B.R., Powell M.A., Sahu K.C. et al. Mineralogy and geochemistry of coals from the Gevra mine, Korba, Madhya Pradesh, India. *Coal Science*. Eds. J.A. Pajares, J.M.D. Tascyn. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 155—158. (8th ICCS Proc. Vol. II).
46. Kozar M.A., Ishkov V.V., Kozii Ye.S., Pashchenko P.S. New data about the distribution of nickel, lead and chromium in the coal seams of the Donetsk-Makiivka geological and industrial district of the Donbas. *J. Geol. Geograph. Geoecology*. 2020. **29**(4). P. 722—730. <https://doi.org/10.15421/112065>
47. Zhang J.Y., Ren D.Y., Xu D.W. Distribution of arsenic and mercury in Triassic coals from Longtoushan Syncline, Southwestern Guizhou, P.R. China. *Prospects for Coal Science in 21st Century*. Eds. B.Q. Li, Z. Liu. Shanxi: Sci. Technol. Press, 1999. P. 153—156.

Надійшла 17.03.2021

REFERENCES

1. Beliaev, V.K., Pedash, E.T. and Ko, N.A. (1989), *Prospect and protection of mineral resources*, No. 11, Moscow, RU, pp. 12-16 [in Russian].
2. Buchynska, I., Lazar, H., Savchynskiy, L. and Shevchuk, O. (2013), *Geology and geochemistry of combustible minerals*, Вып. 1-2 (162-163), UA, pp. 32-41 [in Ukrainian].
3. Horovaya, N.A. (1999), *Sb. Nauch. Tr. Donbas. Horno-Metallurh. Inst-ta*, Vol. 9, Alchevsk, UA, pp. 10-14 [in Russian].
4. Horovaya, N.A. (1999), *Nauk. Visn. Nats. Hirnychoyi Akad. Ukrayiny*, Vol. 3, Dnipropetrovsk, UA, pp. 31-33 [in Russian].
5. Horovoy, A.F. and Horovaya, N.A. (1997), *Ugol Ukrainy*, Vol. 12, Kyiv, UA, pp. 38-39 [in Russian].
6. Dvornikov, O.G. (1981), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 256, No. 6, RU, pp. 1478-1480 [in Russian].
7. Dvornikov, O.G. and Kyrykylitsa, S.I. (1987), *Mercury content of the Donetsk basin coals*, Nedra, Moscow, RU, 155 p. [in Russian].
8. Dvornikov, O.G. (1967), *Dopov. AN UkrRSR, Ser. B*, Vol. 29, No. 4, Kyiv, UA, pp. 293-298 [in Ukrainian].
9. Kler, V.R. (1982), *Instructions for the study of toxic components in the exploration of coal and shale deposits*, Institute of the lithosphere AS USSR, Moscow, RU, 84 p. [in Russian].

10. Ishkov, V.V. and Kozii, Ye.S. (2019), *Int. Sci. and Techn. Conf. students, graduate students and young scientists "Problems of Development of Mining Area"*, DonNTU, Octob. 30, 2019, Pokrovsk, UA, pp. 3-14 [in Ukrainian].
11. Ishkov, V.V. and Kozii, E.S. (2017), *Visn. Taras Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv, Geology*, Vol. 79(4), Kyiv, UA, pp. 59-66 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>
12. Ishkov, V.V. and Kozii, E.S. (2017), *8th All-Ukr. Sci. and techn. Conf. students, graduate students and young scientists "Scientific Spring" (Nat. Techn. Univ. "Dnipro Polytechnic", April 26-27, 2017)*, Dnipro, pp. 2-3 [in Ukrainian].
13. Ishkov, V.V. and Kozii, Ye.S. (2020), *Odesa Nat. Univ., Ser. Geography and Geol.*, Vol. 25, No. 1 (36), UA, pp. 214-227 [in Ukrainian]. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1\(36\),205180](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1(36),205180)
14. Ishkov, V.V. and Kozii, E.S. (2017), *The Coll. Sci. Papers "Geo-Technical Mechanics"*, Iss. 133, Dnipro, UA, pp. 213-227 [in Ukrainian].
15. Ishkov, V.V. and Kozii, E.S. (2013), *Coll. Sci. Works of Nat. Mining. Univ.*, No. 41, Dnipro, UA, pp. 201-208 [in Russian]
16. Ishkov, V.V. and Kozii, E.S. (2016), *Materialy IV Vseukr. nauk.-tekhn. konf. studentiv, aspirantiv i molodykh vchenykh "Molod': nauka ta innovatsiyi"*, (Nat. Techn. Univ. "Dnipro Polytechnic", Decem. 6-7, 2016), Vol. 8, Dnipro, UA, pp. 12-13 [in Russian].
17. Ishkov, V.V., Chernobuk, A.I. and Mihalchonok, D.Ya. (2001), *Sci. Bull. Nat. Mining Acad. Ukr.*, No. 4, Дніпро, UA, pp. 89-90 [in Russian].
18. Ishkov, V.V., Chernobuk, A.I. and Dvoretzkiy, V.V. (2001), *Sci. Bull. Nat. Mining Acad. Ukr.*, No. 5, Dnipro, UA, pp. 84-86 [in Russian].
19. Kozii, E.S. and Ishkov, V.V. (2017), *The Coll. Sci. Papers "Geo-Technical Mechanics"*, No. 136, Dnipro, UA, pp. 74-86 [in Ukrainian].
20. Kozii, E.S. (2018), *Dniprop. Univer. Bull., Geol., geography*, No. 26(1), Dnipro, UA, pp. 113-120 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15421/111812>
21. Kozii, E.S. and Ishkov, V.V. (2018), *Int. Sci. and Techn. Conf. "Forum of Mining Engineers-2018"*, Nats. Girnych. Univ., Oct. 10-13, Dnipro, UA, pp. 194-203 [in Ukrainian]. <http://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/153644>
22. Kozii, E.S. (2017), *The Coll. of Sci. Papers "Geo-Technical Mechanics"*, No. 132, Dnipro, UA, pp. 157-172 [in Ukrainian].
23. Kozii, E.S. and Ishkov, V.V. (2017), *Int. Sci. and Techn. Conf. "Forum of Mining Engineers-2017"*, Nats. Girnych. Univ., Oct. 4-7, Dnipro, UA, pp. 265-275 [in Ukrainian]. <http://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/150746>
24. Kozii, Ye.S. (2019), *Toksychni ta potentsiyno toksychni elementy u vuhil'nykh plastakh Pavlohrads'ko-Petropavlivs'koho heoloho-promyslovoho rayonu: Avtoref. dys. kand. heol. nauk, NAN Ukrayiny, In-t heol. nauk, Kyiv, 2019. 25 p.* [in Ukrainian].
25. Kulinenko, O.R. and Barna, T.V. (1985), *Geol. Journ.*, Vol. 45, No. 6, Kyiv, UA, pp. 80-84 [in Russian].
26. Meitov, E.S. (2001), *Metal content of coals. Coal base of Russia*, Vol. 4, Closed Joint Stock Company "Geoinformcenter", Moscow, RU, pp. 293-301 [in Russian].
27. (2017) *Pro otsinku vplyvu na dovkillya. Law of Ukraine*, URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2059-19#Text> (Last accessed 16.03.2020).
28. Saukov, A.A. (1946), *Mercury geochemistry*, in Fersman, A.E. (ch. ed.), Acad. Sci. USSR press, Leningrad, PU, 129 p. (Tr. Inst. of Geol. Sci., Iss. 78, Ser. No. 17) [in Russian].
29. (1993) *Solid fuel. Methods for determination of arsenic*. GOST 10478-93, Publ. House of standards, Moscow, RU, 13 p. [in Russian].
30. (1975) *Brown coal, hard coal, anthracite and combustible shales. Method for sampling of seam samples. Method for sampling of seam samples*. GOST 9815-75, Publ. House of standards, Moscow, RU, 8 p. [in Russian].
31. Khairetdinov, I.A. (1971), *Geochemistry*, No. 6, RU, pp. 668-683 [in Russian].
32. Yudovich, Ya.E. and Ketris, M.P. (2005), *Toksichnye elementy-primesi v iskopayemykh uglyakh*, Ural. Otd. RAN, Ekaterinburg, RU, 655 p. [in Russian].
33. Belkin, H.E., Zheng, B.S., Zhou, D.X. and Finkelman, R.B. (1997), *Proc. of 14th Annual Int. Pittsburgh Coal Conf. and Workshop (Beijing, China, 1997, Sept. 23-27)*, CD-ROM (Univ. of Pittsburgh), 1997, pp. 1-20.
34. Block, C. and Dams, R. (1975), *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 9, No. 2. pp. 146-150. RN:6184351
35. Clark, P.J., Zingaro, R.A., Irgolic, K.J. and McGinley, N.N. (1980), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 7, No. 4, pp. 295-314. <https://doi.org/10.1080/03067318008071492>
36. Coleman, S.L. and Bragg, L.J. (1990), *Recent Advances in Coal Geochemistry*, in Chyi, L.L. and Chou, C.-L. (eds), pp. 13-26 (*Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* No. 248).
37. Ding, Z., Zheng, B., Zhang, J. et al. (2001), *Appl. Geochem.*, Vol. 16. pp. 1353-1360.
38. Eskenazy, G. (1995), *Chem. Geol.*, Vol. 119, No. 1, pp. 239-254.
39. Feng, X. and Hong, Y. (1999), *Fuel*, Vol. 78, No. 10, pp. 1181-1188.
40. Finkelman, R.B. (1980), *Modes of occurrence of trace elements in coal*, Ph.D. dissert., College Park: Dept. Chem., Univ. of Mariland, 302 p.
41. Finkelman, R., Belkin, H.E. and Zheng, B. (1999), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 96, No. 3. pp. 3427-3431.
42. Finkelman, R.B., Dulong, F.T., Stanton, R.W. and Cecil, C.B. (1979), *Geology*, Vol. 10, No. 5, pp. 2-5 (U.S. Geol. Sirvey, Reston, VA 22092).

43. Georgakopoulos, A., Fernandez-Turiel, J.L., Filippides, A. et al. (1995), *Coal Science*, in Pajares, J.A. and Tascyn, J.M.D. (eds), *Proc. 8th Int. Conf. Coal Sci.*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, pp. 163-166.
44. Goodarzi, F. (1987), *Fuel*, Vol. 66, No. 2, pp. 250-254.
45. Hart, B.R., Powell, M.A., Sahu, K.C. et al. (1995), *India II Coal Science*, in Pajares, J.A. and Tascyn, J.M.D. (eds), *8th ICCS Proc.*, Vol. II, Elsevier, Amsterdam, pp. 155-158.
46. Kozar, M.A., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. and Pashchenko, P.S. (2020), *J. Geol. Geograph. Geoecology*, Vol. 29(4), pp. 722-730. <https://doi.org/10.15421/112065>
47. Zhang, J.Y., Ren, D.Y. and Xu, D.W. (1999), *China. Prospects for Coal Science in 21st Century*, in Li, B.Q. and Liu, Z. (eds), Sci. Technol. Press, Shanxi, pp. 153-156.

Received 17.03.2021

V.V. Ishkov, PhD (Geology and Mineralogy), Assistant Professor
Dnipro University of Technology
49005, Dnipro, Ukraine, Dmytro Yavornytskyi Ave., 19
E-mail: ishwishw37@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3987-208X>

Ye.S. Kozii, PhD (Geology), Deputy Director
Dnipro University of Technology
49005, Dnipro, Ukraine, Dmytro Yavornytskyi Ave., 19
E-mail: kozii.es@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-2167-6224>

DISTRIBUTION OF ARSENE AND MERCURY IN THE COAL SEAM k_5 OF THE KAPITALNA MINE, DONBAS

The aim of the research is to establish the characteristics of the As and Hg distribution, which belong to the main toxic elements of coal, in the coal seam k_5 of the minefield Kapitalna (Krasnoarmiyskiy geological and industrial area of Donbas) and their main genetic factors. The applied methods include sampling coal from mine workings and from core-samples duplicates of wells from 1981 to 2014; identification of the inorganic part of the coal seam, macroscopically diagnosed by standard mineralogical methods as sulfide, silicate and carbonate fractions. According to textural and structural features, they are divided into groups of syngenetic and epigenetic origin; the mineral composition of these two groups was determined by optical microscopy using MIN-8 and MBS-9 microscopes and by X-ray diffraction analysis. Fractional analysis of the density of coal from duplicates of the original samples was carried out to identify the substance of the inorganic part of the coal seam; Arsenic and Hg contents were determined by atomic absorption analysis in the substance of all initial and final samples; normalization of all values of Hg and As concentrations and technological parameters of coal; statistical processing of all geochemical information using Excel 2016 and Statistica 11.0, which included correlation and regression analysis; calculation of the coefficients of affinity of Hg and As with organic matter, the coefficients of the reduced concentration of the investigated elements, the coefficients of the reduced extraction of these elements in the fraction of different densities; construction of maps of normalized isoconcentrates; changes in the regional component of normalized content and gradient of normalized content were performed using the program Surfer 11. We found a genetic link between high concentrations of As and Hg in the coal seam k_5 of the minefield Kapitalna with tectonic features, the Central overthrust and associated zones of increased fracturing. The accumulation of As and Hg in the coal seam k_5 of the minefield Kapitalna, bound to the organic component of the coal seam, is epigenetic. The practical significance of the work is that their high concentration in the high-density fractions of coal will lead to their gravitational accumulation in the waste.

Keywords: arsenic, mercury, toxic elements, geological and industrial area, correlation coefficient, linear regression equation, statistical relationship.

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.087>
УДК 549.614 + 553.21(477)

Д.К. Возняк, д-р геол. наук, гол. наук. співроб.
E-mail: dkvoznayak@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-6124-2033>

В.М. Бельський, канд. геол. наук, наук. співроб.
E-mail: belskiy_vm@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7990-1386>
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

ЩЕ РАЗ ПРО "МАГМАТИЧНУ" ПРИРОДУ КРИСТАЛІВ ТОПАЗУ З КАМЕРНИХ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНИ (УКРАЇНСЬКИЙ ШИТ)

Проаналізовано різні аспекти генези первинних флюїдних включень (0,01–1,0 іноді до 2 мм) з великою кількістю мінеральних фаз у кристалах топазу з камерних пегматитів Волині. Результати їхнього дослідження сформували дві принципово різні точки зору на їх походження. Перша — кристали росли з магматичного розплаву; друга — з водного розчину, густина якого приблизна до критичної. Суть розбіжності полягає в достовірності обґрунтування природи мінеральних фаз у первинних включеннях — вони є ксеногенними чи дочірніми щодо мінералоутворювального середовища. На ксеногенне походження фаз вказують: 1) розміщення первинних включень на колишніх гранях кристалів топазу. Воно визначає грані, на які осідали дрібні мінеральні фази із скаламученого кипінням водного розчину в процесі росту кристалів топазу; 2) наповнення первинних включень — непостійне. Об'єм мінеральних фаз у включеннях становить від 40 до 90–95 %, часто — 70–75 %, решта об'єму — газ і водний розчин. Дуже рідко трапляються рідинно-газові (рідини ~40 %) включення без твердих фаз або їхній об'єм <5 %. Окрім того, співвідношення між об'ємами мінеральних фаз у включеннях різне; 3) світлові облямівки навколо включень фіксують зміну хімічного складу (показників заломлення) перенесеного топазу в процесі набуття включеннями рівноважної форми негативного кристала; 4) ксеногенну природу мінеральних фаз первинних включень у топазі підтверджує величина флюїдного тиску (2,6–3,0 кбар) магматичного розплаву, оскільки вона заперечує можливість утворення камерних пегматитів на глибинах 9–11 км. Отже, формування своєрідних первинних включень, викликане осіданням на грані кристалів топазу, що ростуть, дрібних мінеральних фаз із скаламученого водного розчину, який бурхливо закипав. Кристали топазу в камерних пегматитах росли у водному розчині за температури 370–415 °C і тиску 30–40 МПа.

Ключові слова: топаз, первинні включення, ксеногенні й дочірні фази, наповнення включень, камерні пегматити Волині, кипіння водного розчину, *PT* параметри кристалізації.

Вступ. Заноришові (за О.Є. Ферсманом), камерні (за М.П. Єрмаковим) або кристалоносні (за А.І. Гінзбургом і Г.Г. Родіоновим) пегматити формувалися на глибині менше 4 км [11]. Ці значення перебувають в межах, де можливий прояв гідродинамічно відкритої системи [9] і ріст кристалів у вільному просторі. Нами вперше було запропоновано ріст кристалів у камерних пегматитах Волині у флюїдному мінерало-

утворювальному потоці [6]. Суть у тому, що розташування камерних пегматитів у гранітах Коростенського плутону поблизу контакту з масивом основних порід, не є визначальним фактором формування камерних пегматитів. Причина в іншому: по західному контакту основних порід з гранітами проходить Волинський глибинний розлом, по якому передбачається надходження магми коростенського гра-

Цитування: Возняк Д.К., Бельський В.М. Ще раз про "магматичну" природу кристалів топазу з камерних пегматитів Волині (Український шит). *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 87–97. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.087>

ніту, а в подальшому — продуктів дегазації магми [6]. Генетичний зв'язок між джерелом тривалого надходження летких флюїдів (H_2O , CO_2 , HF , Li_2O , B_2O_3 та ін.) і розташуванням заноришових пегматитів є необхідною передумовою росту в них великих і гігантських кристалів кварцу, топазу, берилу [5]. Він (зв'язок) поширюється не лише на Волинське пегматитове поле, але на й інші райони планети.

Флюїдні включення в кристалах топазу відзначаються різним наповненням, хімічним складом, сольовою концентрацією водних розчинів, своєрідними, характерними лише для камерних пегматитів Волині, включеннями. Історія їхнього тривалого вивчення є повчальною, оскільки розкриває зміну поглядів на походження одних і тих же включень, і, як наслідок, на генезис камерних пегматитів Волині [14, 19].

Г.Г. Леммлейн уперше описав світлові облямівки (смужки Бекке) навколо вторинних флюїдних включень у топазі [15]. Згодом такі світлові облямівки були виявлені навколо рідких включень у берилі [17]. Автори вважали, що кристалізація цих мінералів у пегматитах відбувалась із сильно концентрованих водних розчинів, з яких зі зниженням температури відкладалася речовина мінералу, що розміщується між світловою облямівкою і сучасною порожниною включення. Запропоноване Г.Г. Леммлейном пояснення способу утворення світлових облямівок навколо флюїдних включень у топазі, берилі виявилось настільки логічно досконалим, що ним, як достовірним, іноді користувалися й через півстоліття.

З часом було доведено [3], що в процесі набуття порожниною включення рівноважної форми негативного кристала в топазі відбувалося закономірне перенесення розчином включення речовини мінералу з одного місця на інше. Водночас концентрація мінералу в розчині включення у момент його консервації була незначною, а температура — невисокою. У берилі пізньої генерації, температура кристалізації якого становить $\sim 190\text{--}200^\circ\text{C}$ [8], виявлено флюїдні включення зі світловими облямівками, що переконливо доводить їхнє утворення в процесі набуття ними рівноважної форми негативного кристала.

Результати вивчення первинних і вторинних флюїдних включень у кристалах топазу Волинського пегматитового поля різними дослідниками (М.П. Єрмаков, М.М. Івантишин, О.Є. Ла-

заренко, І.В. Моторіна та ін.) показали, що включення заповнені водним розчином і температури їхньої гомогенізації сягають від $180\text{--}200$ до $450\text{--}540^\circ\text{C}$ [14]. Найбільше зацікавили результати вивчення первинних включень з великою кількістю мінеральних фаз у кристалах топазу. Історія їхнього дослідження також не проста. Нижче її буде розглянуто детальніше.

Г.Г. Леммлейн із співавторами [18] вперше опублікували результати дослідження безперечно первинних включень з мінеральними фазами, що мали однакове наповнення, в кристалах топазу з камерних пегматитів Волині. Великі за розмірами ($0,01\text{--}0,3$ мм) включення негативної форми розташовані на площинах колишніх граней кристалів. Орієнтовно 70 % об'єму включення займають тверді фази, а також обов'язково рідина й газ. За показниками заломлення серед твердих фаз діагностовано кварц, мусковіт, кріоліт, невідомий мінерал, флюорит (?) та інші фториди та хлориди, водний розчин і газ. До $T 500^\circ\text{C}$ зникає газова фаза, а подальше нагрівання неодмінно викликало розтріскування включень. Вищих температур було досягнуто в автоклаві за флюїдного тиску інертного газу ~ 3000 кг/см², що викликали плавлення мінеральних фаз. Автори вважають, що в пегматитах кристалізація топазу, кварцу, мусковіту та інших мінералів відбувалась за участі силікатного розплаву орієнтовно за $T 700^\circ\text{C}$ і декількох тисяч атмосфер. Кількість води у силікатному розплаві включення становить більше 10 мас. %, а розчинність топазу — орієнтовно 10—15 % загального об'єму включення.

Після цієї роботи було оприлюднено інші результати вивчення ідентичних первинних включень у кристалах топазу [2; 12; 19], що не підтвердили інформацію про однакове наповнення включень мінеральними фазами [18]. Автори пояснили механізм формування таких включень та обґрунтували *PT* параметри кристалізації топазу з водних розчинів ($370\text{--}415^\circ\text{C}$, $30\text{--}40$ МПа), тобто заперечили магматичну природу кристалів топазу в камерних пегматитах Волині. Проте результати цих досліджень пройшли повз увагу науковців [13, 22, 23], які через ≥ 30 років після першої роботи оголосили нові результати досліджень первинних включень у кристалах топазу. Вони підтвердили висновок Г.Г. Леммлейна із співавторами про магматичне походження топазу, навели хімічний склад скла загартованого силікатного роз-

плаву включень, який, на думку авторів, брав участь у рості кристалів топазу, та діагностику мінералів, що було виявлено в топазі та у первинних включеннях. Фізико-хімічні параметри силікатної магми: температура — 650–700 °С, температура солідуса — 530 °С, тиск суттєво водного флюїду — 2,6–3,0 кбар, мінералоутворювальне середовище — розплав + кристали + флюїд. У розплаві вміст H_2O складає 7 мас. %, F — 5,1 мас. % [13]. Серед кристалічних фаз у первинних включеннях виявлені топаз, кварц, альбіт, калішпат, протолітійніт, цинвальдит, лепідоліт, мусковіт, флюоцерит, колумбіт, каситерит, графіт, монацит, муасаніт (?). Автори вважають, що магма була насичена мінералами Nb (колумбіт), Sn (каситерит), W (вольфраміт), Be, U [13]. Наголошується [23] на вперше обгрунтованому генезисі каситериту, вольфраміту, вольфраміксіоліту камерних пегматитів Волині з магматичного розплаву.

Назріла гостра необхідність ще раз повернутися до питання про генезис топазу, а точніше, до походження первинних включень з мінеральними фазами в кристалах топазу камерних пегматитів Волині, оскільки, з одного боку, певною мірою дискредитується можливість отримувати надійні дані про умови формування топазу камерних пегматитів, а з іншого, підтверджується думка, що включення в мінералах можуть бути далекі від простої інтерпретації. Окрім того, відтворення умов формування первинних включень у топазі безпосередньо стосується генезису камерних пегматитів Волині. Воно (відтворення) має пряме відношення до росту великих і гігантських кристалів у камерних пегматитах, що кристалізуються в тривалому потоці летких компонентів (H_2O , CO_2 , HF та ін.) [5, 6].

Мета роботи — проаналізувати різні аспекти утворення первинних включень, що містять велику кількість мінеральних фаз, у кристалах топазу з камерних пегматитів Волині, доповнивши їх новими фактами. На цій основі отримати обгрунтовані докази їхнього походження.

Термінологія. У статті автори послуговуються генетичною класифікацією флюїдних включень та іншими термінами, що стосуються включень, В.А. Калюжного [12].

Зразки та методи дослідження. Вивчалися спайні сколки й кристали топазу з камер пегматитів Волині, що містили первинні включення з великою кількістю мінеральних фаз. Розміри кристалів топазу за видовженням ся-

гають до 5–8 см, по спайності сколки кристалів у напрямку [100] і [010] мають здебільшого розміри (см) — (2–3) × (4–5). Кристали топазу — прозорі, переважно секторально забарвлені в рожево-бурий та голубий кольори, безбарвні. Важливим елементом дослідження є уважний візуальний перегляд первинних включень з мінеральними фазами (наповнення, форма, світлові облямівки, розміри, орієнтування в кристалі, характерні особливості мінеральних фаз), що розміщені на колишніх гранях кристалів топазу. Температури гомогенізації рідинно-газової складової включень визначалися на термокамері з точністю $\pm 1^\circ C$ [12]. Хімічний склад мінеральних фаз у первинних включеннях у кристалах топазу визначався на мікроаналізаторі JXA-733 (JEOL, Японія) методом EDS. Прискорювальна напруга 20 кВ, сила струму 60 нА, діаметр зонда 3 мкм.

Результати досліджень та обговорення. Канадський професор Гордон Сміт [20, с. 371] щодо реконструкції умов формування пегматитів, зазначив, що "...різними дослідниками пропонувалися всі можливі комбінації механізмів кристалізації й типів флюїдів і що їх порівняння на загал позбавлене сенсу до тих пір, поки не будуть встановлені надійні факти стосовно температури, тиску й складу флюїдів... Найдостовірніші дані про склад флюїдів ми отримуємо, вивчаючи первинні включення в кристалах". Проте й тут, як буде показано далі, можуть виникнути перешкоди. Так, у ході реконструкції умов формування топазу камерних пегматитів Волині за первинними включеннями з великою кількістю мінеральних фаз отримано дані про параметри його кристалізації, що принципово відрізняються між собою. Зазначимо, що реконструкція умов формування топазу виявилася непростою та затягнулася на 60 років. Суть розбіжності полягає в тому, наскільки достовірно обгрунтовано генетичну природу мінеральних фаз у первинних включеннях — вони є ксеногенними чи дочірніми щодо мінералоутворювального середовища.

Перш ніж безпосередньо перейти до викладу матеріалу, що стосується реконструкції умов формування первинних включень з великою кількістю мінеральних фаз у кристалах топазу, зупинимося на обгрунтуванні порядку зміни мінералоутворювального флюїду під час росту кристалів у камерах пегматитів Волині (табл. 1). Вона відзначається високою детальністю й достовірністю, оскільки відтворена на явищах пе-

ренаповнення флюїдних включень переважно у кристалах кварцу, топазу, берилу.

Камерні пегматити приурочені загалом до невеликих глибин земної кори, тому мінералоутворювальні флюїди в період росту кристалів у порожнинах вільного росту мають спільні риси еволюції. Унаслідок зниження температури й розряджання динамічних напружень збільшується пористість та проникність гранітів і порід, що вміщують пегматити. Їхнє збільшення зменшує ступінь герметичності камер, що зумовлює зміну гідродинамічного стану мінералоутворювальної системи: вона із закритої через перехідну стає відкритою. У цьому разі відбувається закономірний перехід флюїдного тиску від літостатичного через проміжний до гідростатичного [6, 7].

Волинське пегматитове поле генетично й просторово пов'язане із становленням Коростенського плутону. Пегматитове поле розташоване поблизу західного контакту гранітів плутону з масивом основних порід і приурочене до зони Волинського глибинного розлому. Розломи, що його формують, впливають на формування камерних пегматитів, як на магматичній, так і постмагматичній стадії, зокрема, в період росту кристалів. Тріщинна проникність розломів непостійна, вона змінюється залежно від зміни інтенсивності й напрямку тектонічних рухів.

Обґрунтовано, що протягом всього періоду формування пегматитів не відбулося принци-

пової перебудови структурного плану району. Зв'язок пегматитів з проміжними значеннями густини лінеаментів (мегатріщин) всіх систем свідчать на їх приуроченість до зон з оптимальною тріщинною проникністю порід. Це добре узгоджується з уявленнями про формування зруденіння за оптимальних швидкостей руху мінералоутворювальних розчинів [21].

Надходження в камери флюїдів, позначених в табл. 1*, **, викликані тектонічними рухами, можливо, близькі за часом прояву, але мають різні джерела. Флюїдні потоки CO₂, позначені**, імовірно, викликані вкоріненням дайок діабазів, габро-діабазів у районі поблизу північної околиці Волинського пегматитового поля, оскільки CO₂-флюїди, що зафіксовано в пегматитових тілах північної околиці поля, відзначаються набагато вищими *PT* параметрами, ніж у пегматитах півдня. Випадки тривалого бурхливого кипіння мінералоутворювального водного розчину, подібного до виявленого під час формування камерних пегматитів Волині, в природі, ймовірно, рідкісні, оскільки первинних включень з мінеральними фазами й водним розчином у кристалах з камерних пегматитів з інших місць їх поширення нам невідомі.

На ксеногенність мінеральних фаз у первинних включеннях у топазі вказують: а) специфіка розташування первинних включень у кристалах; б) наповнення включень; в) генетичне походження світлових облямівок навколо включень; г) можливі глибини розташуван-

Таблиця 1. Стан мінералоутворювального флюїду в період росту кристалів у камерах пегматитів Волинського пегматитового поля [7]

Table 1. State of mineral-forming fluid during crystal growth in pegmatite chambers of Volyn pegmatite field [7]

Hydrodynamic tightness of chambers	Fluid pressure	Physical state of mineral formation aqueous solution	Temperature, pressure
Intermediate	From \leq lithostatic to \geq hydrostatic	From homogeneous (liquid-gas, density close to critical) to heterogeneous (concentrated saline solution from 30–35 to 50–60 wt.% NaCl + water vapor with a density of 0.05–0.20 g/cm ³) *	$\sim 600 - 250 - 200^\circ\text{C}$; from ~ 100 to (10–25) MPa
Open	Hydrostatic; > hydrostatic, upon receipt of streams of CO ₂ -fluid	Heterogeneous (liquid + gas) **	$\geq (200 - 230)^\circ\text{C}$; $\geq (10 - 25)$ MPa

* Короткочасне надходження сольових розплавів ($\sim 80 - 85$ мас. % NaCl, $500 - 550^\circ\text{C}$); ** Короткочасне надходження потоків CO₂-флюїду, значення тиску яких у камерах пегматитів зростало у напрямі з південної до північної околиці Волинського пегматитового поля від 10–25 до $\geq (70 - 80)$ МПа, а температури від $\sim 200 - 230$ до більше $450 - 500^\circ\text{C}$.

* Short-term inflow of salt melts ($\sim 80 - 85$ wt.% NaCl, $500 - 550^\circ\text{C}$); ** Short-term inflow of CO₂-fluid streams, the pressure of which in the pegmatite chambers increased in the direction from the southern to the northern outskirts of the Volyn pegmatite field from 10–25 to $\geq (70 - 80)$ MPa, and temperatures from $\sim 200 - 230$ to more than $450 - 500^\circ\text{C}$.

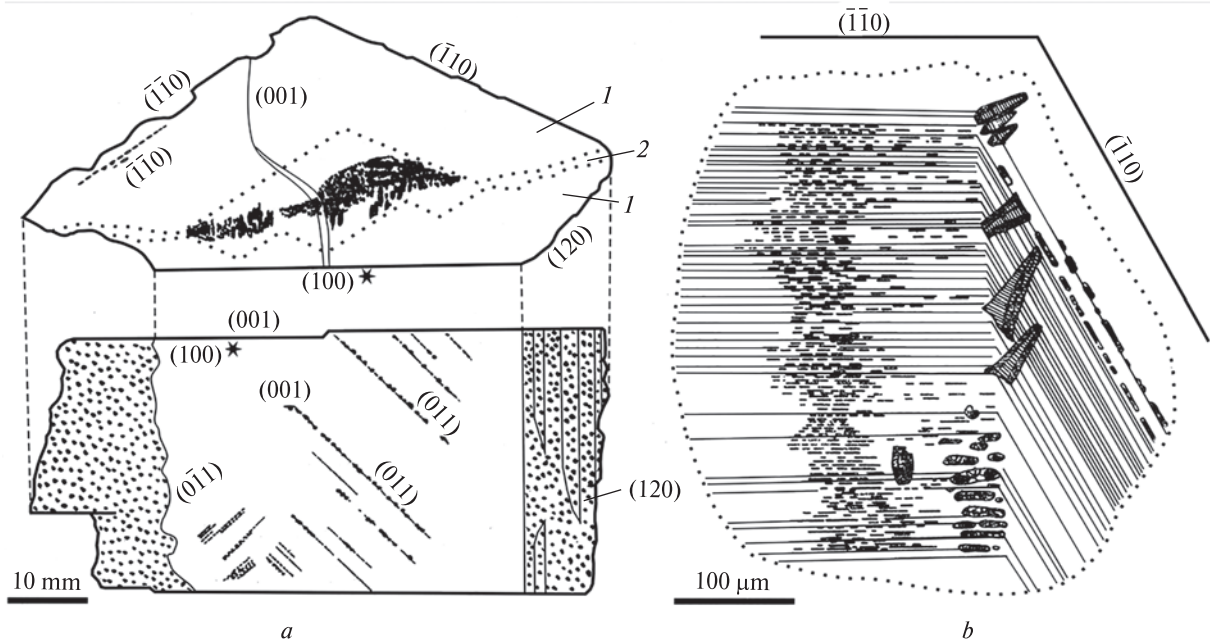


Рис. 1. Первинні включення з мінеральними фазами (а), які розташовані на площинах минулих граней $\{011\}$, $\{001\}$; $\{100\}^*$ — штучно пришліфована площина. Колір топазу: 1 — рожево-бурий; 2 — блакитний; первинні рідкі включення з мінеральними фазами в пірамідах росту $\langle 110 \rangle$ суміжних граней $\{110\}$ (b). Виявлено також сингенетичні включення літєво-заліистої слюди (протолітїоніту) [19]

Fig. 1. Primary inclusions with mineral phases (a), which are located on the planes of the past faces $\{011\}$, $\{001\}$; $\{100\}^*$ — polished plane. Topaz color: 1 — pink-brown; 2 — blue; primary liquid inclusions with mineral phases in the growth pyramids $\langle 110 \rangle$ adjacent faces $\{110\}$ (b). Not only fluid syngenetic inclusions are revealed, but also lithium-iron-mica (protolithionite) [19]

ня камерних пегматитів Волині за умови магматичного походження кристалів топазу.

Специфіка розташування первинних включень з мінеральними фазами в кристалах топазу. Первинні включення з мінеральними фазами розміщені на колишніх гранях кристалів топазу: переважно призм $\{110\}$, $\{011\}$, $\{021\}$, пінакоїда $\{001\}$. Виявлена специфіка розташування первинних включень у кристалах, яка дає змогу визначити орієнтування кристалів топазу під час росту в камерах вільного росту. У випадку знаходження включень на колишніх гранях $\{011\}$, $\{021\}$, $\{001\}$, $\{111\}$ та інших гранях однієї головки кристала, то зазвичай їх немає на двох суміжних гранях призми $\{110\}$, і, навпаки, наявність включень на двох суміжних гранях $\{110\}$, як правило, виключає їхнє розташування на гранях $\{011\}$, $\{021\}$, $\{001\}$, $\{111\}$ та інших гранях однієї головки кристала топазу. У першому випадку, під час росту вісь $[001]$ кристала топазу була орієнтована приблизно до вертикального положення відносно горизонтальної площини (рис. 1, a), у другому — до горизонтального (рис. 1, b). **Таке розташування первинних включень у кристалах можливе лише**

в ході осідання дрібних мінеральних фаз із скаламученого водного розчину на грані кристалів топазу під час їхнього росту. Серед вивчених кристалів топазу з первинними включеннями домінують ті, що росли у вертикальному положенні. На колишніх гранях $\{011\}$, $\{021\}$ кристалів топазу первинні включення, за видовженням переважно збігаються з $[100]$.

Нам невідомі знахідки первинних включень водного розчину з мінеральними фазами в кристалах із камерних пегматитів з інших місць їхнього поширення. Найімовірніше, подібні умови кристалізації мінералів, що виявлено в камерних пегматитах Волині, в природі трапляються рідко.

Наповнення первинних включень — непостійне. Об'єм твердих фаз у включеннях становить від 50 до 90–95 %, часто — 70–75 %, решту об'єму зайнято газом і рідиною. Тверді фази іноді займають ≤ 40 об. %, дуже рідко трапляються рідинно-газові (рідини ~ 40 %) включення без твердих фаз або їхній об'єм < 5 %. Іноді мінеральні фази включень відзначаються великими розмірами й неправильною формою, газово-рідка фаза займає до 10 об. %. Температура

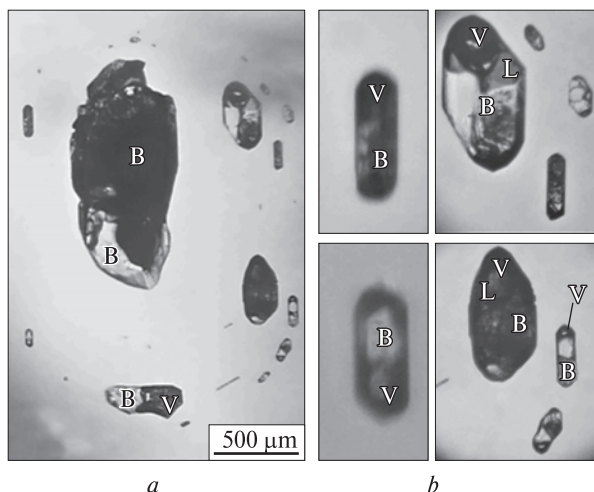


Рис. 2. Первинні включення на колишній грані (001) (а); збільшені дрібні включення з фото а (b). Вертикальний край фото а відповідає ребрам між гранями (001):(011). Умовні позначення: V — газова фаза; L — рідка фаза (водний розчин); B — мінеральні фази
Fig. 2. Primary inclusions on the past face (001) (a); enlarged small inclusions from photo a (b). The vertical edge of the photo a corresponds to the edges between the faces (001):(011). Legend: V — gas phase; L — liquid phase (aqueous solution); B — mineral phases

гомогенізації рідинно-газової складової включень з твердими фазами становить 370—395 °C у рідку фазу, а рідинно-газових включень без твердих фаз — 410—415 °C в газову фазу. Хід кривих гомогенізації вказує, що густина водного розчину включень близька до критичної.

На колишній грані пінакоїда (001) кристала топазу розміщені первинні включення, наповнення яких чітко відмінне між собою (рис. 2, а, b). Одні включення прозорі й не містять більше 2—3 мінеральних фаз, в інших — мінеральних фаз значно більше; трапляються включення із змінним об’ємом непрозорих фаз. За видовженням більшість первинних включень збігається з [100], іноді з [010].

Не менш показовим є різне наповнення первинних включень на колишній грані (011) кристала топазу (рис. 3).

Невелика площа грані (001) кристала топазу обмежує кількість первинних включень, що утворилися завдяки мінеральним фазам (рис. 4). Неправильна форма великого включення вказує, що на грань воно потрапило у вигляді твердої фази. Водний розчин з газовою фазою, можливо, десь трапляється в межах включення, проте їхній об’єм незначний. Водний розчин й газова фаза помітні в дрібних включеннях.

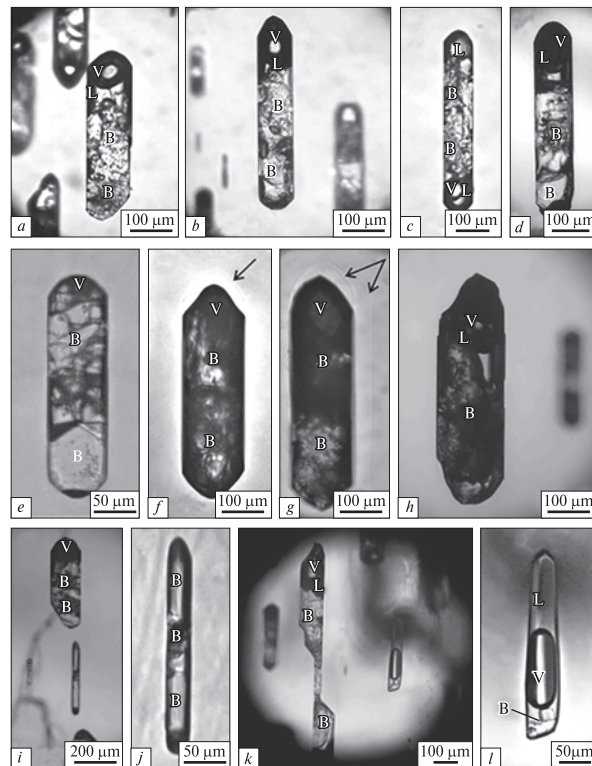


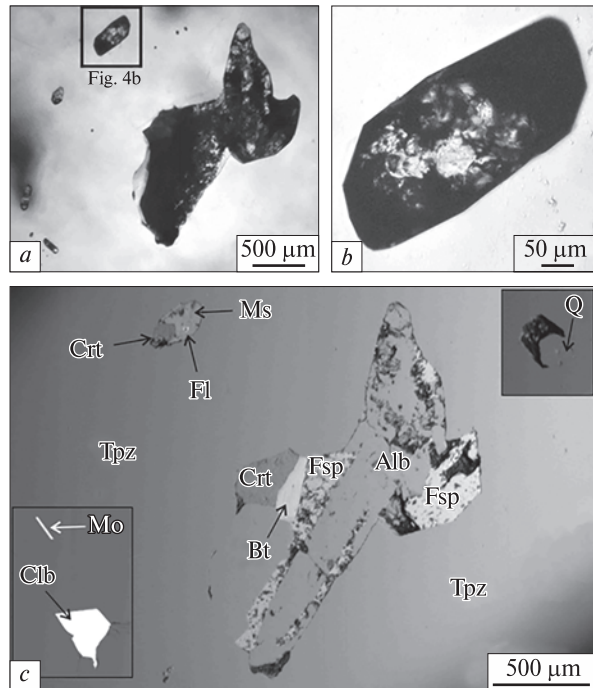
Рис. 3. Наповнення первинних включень, що розташовані на колишній грані (011) кристала топазу з камерних пегматитів Волині. Включення а—d відзначаються приблизно однаковим об’ємом газу-рідкої фази й містять не менше двох мінеральних фаз; у включенні е об’єм рідини й газу складає до 10%; включення f, g, h характеризуються різним вмістом непрозорої фази та газу-рідкої (стрілки вказують на світлові облямівки); різна форма включень — j; включення j — деталь i; k — газу-рідке включення серед включень переповнених твердими фазами; l — газу-рідке включення з твердими фазами, об’єм яких ~5% (деталь k). Умовні позначення: V — газова фаза; L — рідка фаза (водний розчин); B — мінеральні фази. Стрілки вказують на світлові облямівки

Fig. 3. Filling of primary inclusions located on the past face (011) of topaz crystal from chamber pegmatites of Volyn. Inclusions a—d are marked by approximately the same volume of gas-liquid phase and contain at least two mineral phases; in the inclusion of e the volume of liquid and gas is up to 10%; inclusions f, g, h are characterized by different content of opaque phase and gas-liquid (arrows indicate light borders); different form of inclusions — j; inclusion j — detail i; k is a gas-liquid inclusion among the inclusions overflowing with solid phases; l — gas-liquid inclusion with solid phases, the volume of which is ~5% (detail k). Legend: V — gas phase; L — liquid phase (aqueous solution); B — mineral phases. Arrows point to light borders

За результатами електроннозондового аналізу у включеннях виявлено (табл. 2): альбіт (Alb), калішпат (Fsp), біотит (Bt), мусковіт (Ms), кріоліт (Crt), флюорит (Fl), кварц (Q), колумбіт (Clb) та молібденіт (Mo) (рис. 4, c).

Рис. 4. Первинні включення, що розташовані на колишній грані (001) кристала топазу: *a* — загальний вигляд; *b* — деталь *a*. Вигляд включень у прохідному світлі оптичного мікроскопа (*a, b*) і у відбитих електронах (мікроаналізатор JXA-733) (*c*). Символи мінералів: Trpz — топаз, Alb — альбіт, Fsp — калішпат, Bi — біотит, Ms — мусковіт, Crt — криоліт, Fl — флюорит, Q — кварц, Clb — колумбіт, Мо — молібденіт

Fig. 4. Primary inclusions located on the past face (001) of topaz crystal: *a* — general view; *b* — detail *a*. View of inclusions in transmitted light of an optical microscope (*a, b*) and in reflected electrons (microprobe analyzer JXA-733) (*c*). Symbols of minerals: Trpz — topaz, Alb — albite, Fsp — feldspar, Bi — biotite, Ms — muscovite, Crt — cryolite, Fl — fluorite, Q — quartz, Clb — columbite, Mo — molybdenite



Генетичне походження світлових облямівок навколо включень. Речовина топазу, що розташована між облямівкою та сучасною порожниною включення, викристалізувалася не з силікатного розплаву включення [13, 23], а утворилася в процесі набуття включенням рівноважної форми негативного кристала [3]. Пе-

ребудова порожнини включення відбувається вже з самого початку консервації включення шляхом перенесення водним розчином речовини мінералу з одного місця на інше, згідно з принципом Гібса-Кюрі-Вульфа [1, 10, 16]. Водночас концентрація топазу у водному розчині включення в момент його консервації

Таблиця 2. Результати напівкількісного аналізу включень за допомогою методу EDS на мікроаналізаторі JXA-733
Table 2. The results of semi-quantitative analysis of inclusions by EDS on a microprobe analyzer JXA-733

Component	Albite	Feldspar	Biotite	Muscovite	Cryolite*	Fluorite*	Quartz	Columbite
Na ₂ O	12.23	0	0	0	43.64	0	0	—
MgO	0.02	0.26	0.11	0.13	0	0	0	0.74
Al ₂ O ₃	20.67	19.52	18.82	34.53	24.69	0	0.17	—
SiO ₂	67.10	64.42	44.62	44.91	0.79	0	99.68	—
K ₂ O	0.12	15.56	8.75	10.28	0	0	0.04	—
CaO	0	0	0	0	0.01	50.91	0.08	—
MnO	0	0.10	0.69	0.28	0.05	0.24	0.02	2.56
FeO	0.015	0.16	10.43	0.87	0.06	0.41	0.01	13.35
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0.90
Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	73.85
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	5.06
WO ₃	—	—	—	—	—	—	—	3.10
Total	100.14	100.00	83.42	91	69.24	51.56	100	99.56

* Хімічний склад криоліту та флюориту наведено в оксидах. Флуор не проаналізовано у зв'язку з обмеженими технічними можливостями EDS-приставки мікроаналізатора JXA-733.

* The chemical composition of cryolite and fluorite is given in oxides. Fluorine was not analyzed due to the technical capabilities of the EDS attachment of the microprobe analyzer JXA-733.

була незначною, а температура — невисокою. Оскільки топаз — мінерал змінного складу, то під час зміни температури змінюється його хімічний склад і показники заломлення. Зі зниженням температури показник заломлення перенесеного топазу зменшується, а з підвищенням температури — збільшується. Виявлена зміна показників заломлення перенесеного топазу, за якою відтворена еволюція PT параметрів формування камерних пегматитів Волині [12], яка підтверджена ще й відносним віком включень, виявленим за їхнім перенаповненням.

Кипіння мінералоутворювального водного розчину. Відомо, що PT параметри кипіння води (водного розчину) визначаються однією з точок на кривій кипіння (кривій двофазової рівноваги). Кипіння з бурхливим перемішуванням розчину можливе під час причленування системою мінералоутворення вільного об'єму (скидання тиску). Воно є короткочасним і триватиме довше лише за умови постійного скидання тиску. В.А. Калюжний [4, 12] вперше виявив і описав ще один випадок кипіння з бурхливим перемішуванням водного розчину в закритій системі включень. Автор [12] теоретично обґрунтував умови бурхливого кипіння водного розчину в закритій системі у широкому температурному діапазоні й показав, що сприятливі умови для кипіння притаманні для температури, що близька до критичної. У мікромасштабі бурхливе кипіння водного розчину зафіксоване у включеннях у кварці й топазі, **а у макромасштабі**, тобто в камерах пегматитів Волині, **воно проявилось в утворенні первинних флюїдних включень з великою кількістю дрібних мінеральних фаз у кристалах топазу.** Під час росту топазу в камерних пегматитах Волині проявлялося й тривале пульсаційне кипіння водного розчину (рис. 1, *b*), й закипання розчину з довшим часом спокою (рис. 1, *a*).

Можливі глибини розташування камерних пегматитів Волині за умови магматичного походження кристалів топазу. Подана нижче інформація, безумовно, стосується генетичного походження мінеральних фаз у первинних включеннях у топазі. Якщо вважати мінеральні фази первинних включень дочірніми, то отриманий за такої умови флюїдний тиск складатиме 2,6—3,0 кбар [13].

Для гідродинамічно закритої системи [9] глибина (h) консервації топазу за флюїдним тиском ($P_{\text{фл}}$), отриманим за флюїдними

включеннями, визначається за рівнянням $h = P_{\text{фл}}/\Delta P_{\text{літ}}$, де $\Delta P_{\text{літ}} = 27\text{...}30$ МПа/км — градієнт літостатичного тиску. Такий інтервал значень градієнта літостатичного тиску використано відповідно до середніх значень густини порід, г/см³: граніт — 2,667; гранодіорит — 2,716; сієніт — 2,757; кварцовий діорит — 2,806; габро (разом з олівіновим) — 2,976; об'ємна маса осадових порід (пісковиків, вапняків, доломітів тощо) менша за густину вивержених порід. За флюїдного тиску 2,6—3,0 кбар пегматит перебуватиме на глибині 9—11 км, за якої не можуть сформуватися камерні пегматити. Іншими словами, мінеральні фази первинних включень у топазі — ксеногенні. Зафіксована глибина, на якій перебували камерні пегматити Волині наприкінці ендеогенного етапу мінералоутворення, становила від 1—1,3 до 2,3—2,5 км [8, 19].

Висновки. 1. Орієнтування осі [001] кристала топазу, що росте, відносно горизонтальної площини визначає специфіку розташування первинних флюїдних включень у кристалах. Воно вказує на площини граней, на які із скаламученого водного розчину могли осідати мінеральні фази. Розмаїття ксеногенних фаз у включеннях спричинили утворення своєрідних за наповненням первинних включень у кристалах топазу із камерних пегматитів Волині.

2. Співвідношення між фазами (мінеральними, рідиною з газом) у первинних включеннях у кристалах топазу — різноманітне. Набір твердих фаз у включеннях також неоднаковий. Включення, розташовані на одній колишній грані кристала топазу, можуть містити або лише різні прозорі мінеральні фази, або разом прозорі й непрозорі. Об'єм останніх непостійний, внаслідок чого включення у прохідному світлі є напівпрозорими або непрозорими. Об'єм водного розчину з газовою фазою становить від 5—10 до 95—100 %. Зазначені спостереження вказують, що первинні флюїдні включення у кристалах топазу заповнені ксеногенними фазами.

3. Речовина топазу, що відокремлює основну масу кристала від сучасної порожнини включення, **викристалізувалася не із силікатного розплаву включення**, а представляє собою топаз, що перенесений з одного місця включення в інше в процесі набуття ним форми рівноважного негативного кристала. Водночас концентрація топазу у водному

розчині включення в момент консервації була незначною, а температура — невисокою. Топаз — мінерал змінного складу, тому перенесена речовина має різний хімічний склад і показник заломлення в процесі зміни *PT* параметрів мінералоутворення. Форма включення змінюється в широкому температурному інтервалі, тому світлові облямівки перенесеного топазу фіксують відносно значні зміни температури пегматитоутворення.

4. За умови, що мінеральні фази в первинних включеннях у кристалах топазу камерних пегматитів Волині є дочірніми, флюїдний тиск консервації включень може становити

2,6—3,0 кбар. За такої величини флюїдного тиску глибина кристалізації топазу могла б досягати 9—11 км, тобто глибини, на якій не можуть формуватися камерні пегматити. Іншими словами, мінеральні фази первинних флюїдних включень у топазі — ксеногенні.

Отже, можна стверджувати, що під час росту топазу із скаламученого кипінням водного розчину на грані його кристалів осідали дрібні мінеральні фази, які спричинили утворення своєрідних за наповненням первинних включень. Температура й тиск моменту гомогенізації водного розчину включень гомогенного наповнення відповідають дійсним умовам їх консервації й кристалізації топазу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Войцеховский В.Н., Мокиевский В.А. Некоторые вопросы взаимосвязи роста и растворения кристаллов. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*. 1965. Ч. 94, вып. 1. С. 71—82.
2. Возняк Д.К. К условиям образования топаза и сингенетических ему минералов. *Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов* (9—15 сент. 1968 г.). Москва, 1968. С. 48—49.
3. Возняк Д.К., Калюжный В.А. Преобразование формы включений в минералах переменного состава и его влияние на состав изолированного в вакуолях маточного раствора (на примере топаза из Волини). *Докл. АН СССР*. 1973. **212**, № 6. С. 1192—1195.
4. Возняк Д.К., Кульчицька Г.О., Черниш Д.С., Бельський В.М. Наука про флюїдні включення у мінералах України (до 100-річчя НАН України). *Мінерал. журн.* 2019. **41**, № 1. С. 23—34. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.023>
5. Возняк Д., Матковський О., Павлишин В. Великі й гігантські кристали як критерій генезису камерних пегматитів Волині. *Мінерал. зб.* 2012. № 62, вип. 2. С. 36—46.
6. Возняк Д.К., Павлишин В.І. Фізико-хімічні умови формування та особливості локалізації заноришових пегматитів Волині (Український щит). *Мінерал. журн.* 2008. **30**, № 1. С. 5—20. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
7. Возняк Д.К., Ходоровский А.Я. Эволюция минералообразующего раствора, проницаемость и трещиноватость гранитов Волинского пегматитового поля (Украинский щит). *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2016)*. Материалы минерал. семинара с междунар. участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. С. 221—222.
8. Возняк Д.К., Хоменко В.М., Франц Г., Віденбек М. Фізико-хімічні умови завершального етапу становлення пегматитів Волині за даними термобарометрії та інфрачервоної спектроскопії берилу. *Мінерал. журн.* 2012. **34**, № 2. С. 26—38. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
9. Вуд Б.Дж., Уолтер Дж.В. Флюидный поток при метасоматозе и взаимодействии флюидов с породой. *Взаимодействие флюид—порода при метаморфизме*. Москва: Мир, 1989. С. 109—130.
10. Гегузин Я.Е. Механизмы и кинетика преобразования включений в кристаллах. *Проблемы современной кристаллографии*. Москва: Наука, 1975. С. 110—127.
11. Гинзбург А.И., Родионов Г.Г. О глубинах образования гранитных пегматитов. *Геология рудн. месторождений*. 1960. № 1. С. 45—54.
12. Калюжный В.А. Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наук. думка, 1982. 239 с.
13. Коваленко В.И., Царева Г.М., Наумов В.Б., Хервиг Р., Ньюман С. Магма пегматитов Волини: состав и параметры кристаллизации по данным изучения включений минералообразующих сред. *Петрология*. 1996. **4**, № 3. С. 295—309.
14. Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини. Львов: Вища шк., 1973. 360 с.
15. Леммлейн Г.Г. О соотношении современного и первоначального объемов жидких включений в минералах. *Докл. АН СССР*. 1952. **72**, № 4. С. 775—778.
16. Леммлейн Г.Г. К теории залечивания трещин в кристалле и о равновесной форме отрицательного кристалла. *Докл. АН СССР*. 1953. **89**, № 2. С. 283—286.
17. Леммлейн Г.Г., Клия М.О. Преобразование формы жидких включений при изменении температуры. *Кристаллография*. 1958. **3**, № 2. С. 206—208.

18. Леммлейн Г.Г., Клия М.О., Островский И.А. Об условиях образования минералов в пегматитах по данным изучения первичных включений в топазе. *Докл. АН СССР*. 1962. **142**, № 1. С. 81—83.
19. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України. Відп. ред. В.А. Калюжний. Київ: Наук. думка, 1971. 216 с.
20. Смит Гордон Ф. Физическая геохимия. Москва: Недра, 1968. 476 с.
21. Ходоровский А.Я. Количественное изучение разрывных нарушений для целей прогнозирования в условиях Украинского щита (по материалам аэрофотосъемки): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Львов, 1979. 23 с.
22. Царева Г.М., Наумов В.Б., Бабанский А.Д., Возняк Д.К., Коваленко В.И., Цепин А.И. Состав пегматитового расплава по данным изучения включений в топазах Волыни. *Докл. АН СССР*. 1992. **322**, № 3. С. 579—583.
23. Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Цепин А.И., Андреева И.А. Магматические касситерит, вольфрамит, колумбит и вольфрамоиксиолит в камерных пегматитах Волыни (по данным изучения включений в топазах). *Докл. АН РАН*. 1993. **330**, № 3. С. 366—368.

Надійшла 20.05.2021

REFERENCES

1. Voytsekhovskiy, V.N. and Mokiyeveskiy, V.A. (1965), *Zap. Vsesoyuz. Mineral. o-va*, Pt 94, Iss. 1, pp. 71-82 [in Russian].
2. Voznyak, D.K. (1968), *Tez. dokl. III Vsesoyuz. soveshch. po mineralogiceskoy termobarometrii i geokhimii glubinniyh mineraloobrazuushchih rastvorov*, 9-15 Septem. 1968, Moscow, RU, pp. 48-49 [in Russian].
3. Voznyak, D.K. and Kalyuznyi, V.A. (1973), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 212, No. 6, pp. 1192-1195 [in Russian].
4. Voznyak, D.K., Kulchytska, H.O., Chernysh, D.S. and Belskiy, V.M. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 1, Kyiv, UA, pp. 23-34 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.023>
5. Voznyak, D., Matkovskiy, O. and Pavlyshyn, V. (2012), *Mineral. zb.*, No. 62, Iss. 2, Lviv, UA, pp. 36-46 [in Ukrainian].
6. Voznyak, D.K. and Pavlyshyn, V.I. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 30, No. 1, Kyiv, UA, pp. 5-20 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
7. Voznyak, D.K. and Khodorovskiy, A.Ya. (2016), *Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin readings — 2016). Materials of a mineralogical seminar with international participation*, IG Komi NTs Ural Otd. RAN, Syktyvkar, RU, pp. 221-222 [in Russian].
8. Voznyak, D.K., Khomenko, V.M., Franz, G. and Wiedenbeck, M. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No. 2, Kyiv, UA, pp. 26-38 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
9. Wood, B.J. and Walter, J.W. (1989), Fluid flow during metasomatism and fluid-rock interaction. Fluid-rock interaction during metamorphism, Mir, Moscow, pp. 109-130 [in Russian].
10. Geguzin, Ya.Ye. (1975), *Mechanisms and kinetics of transformation of inclusions in crystals. Problems of modern crystallography*, Nauka, Moscow, pp. 110-127 [in Russian].
11. Ginzburg, A.I. and Rodionov, G.G. (1960), *Geology of ores deposits*, No. 1, pp. 45-54 [in Russian].
12. Kalyuzhnyi, V.A. (1982), *Basics of the doctrine of mineral-forming fluids*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 240 p. [in Russian].
13. Kovalenko, V.I., Tsareva, G.M., Naumov, V.B., Hervig, R. and Newman, S. (1996), *Petrology*, Vol. 4, No. 3, pp. 295-309 [in Russian].
14. Lazarenko, E.K., Pavlishin, V.I., Latysh, V.T. and Sorokin, Yu.G. (1973), *Mineralogy and genesis of Volyn chamber pegmatites*, Vyshcha shkola publ., Lviv, UA, 360 p. [in Russian].
15. Lemmlein, G.G. (1952), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 72, No. 4, pp. 775-778 [in Russian].
16. Lemmlein, G.G. (1953), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 89, No. 2, RU, pp. 283-286 [in Russian].
17. Lemmlein, G.G. and Kliya, M.O. (1958), *Crystallography*, Vol. 3, No. 2, pp. 206-208 [in Russian].
18. Lemmlein, G.G., Kliya, M.O. and Ostrovskiy, I.A. (1962), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 142, No. 1, RU, pp. 81-83 [in Russian].
19. Kaluzhnyi, V.A. (ed.) (1971), *Mineral-forming fluids and paragenesis of minerals of pegmatites of chamber type of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv, 216 p.
20. Smith, Gordon F. (1968), *Physics geochemistry*, Nedra, Moscow, RU, 476 p. [in Russian].
21. Khodorovskiy, A.Ya. (1979), *Quantitative study of faults for forecasting purposes under the conditions of the Ukrainian Shield (based on aerial photography)*, Abstr. of dis. cand. of geol.-mineral. sci., Lvov, UA, 23 p. [in Russian].
22. Tsareva, G.M., Naumov, V.B., Babinskiy, A.D., Voznyak, D.K., Kovalenko, V.I. and Tsepin, A.I. (1992), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 322, No. 3, RU, pp. 579-583 [in Russian].
23. Tsareva, G.M., Naumov, V.B., Kovalenko, V.I., Tsepin, A.I. and Andreyeva, I.A. (1993), *Dokl. AN RAN*, Vol. 330, No. 3, RU, pp. 366-368 [in Russian].

Received 20.05.2021

D.K. Voznyak, DrSc (Geology), Chief Research Fellow

E-mail: dkvoznyak@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-6124-2033>

V.M. Belskyi, PhD (Geology), Research Fellow

E-mail: belskyi_vm@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-7990-1386>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

AGAIN ABOUT THE "MAGMATIC" NATURE OF TOPAZ CRYSTALS FROM CHAMBER PEGMATITES OF VOLYN (UKRAINIAN SHIELD)

Various aspects of the genesis of primary fluid inclusions (0.01-1.0 sometimes up to 2 mm) with a large number of mineral inclusions in topaz crystals from chamber pegmatites of Volyn were analyzed. The data could be interpreted in two fundamentally different ways. The first argues for crystals grown in a magmatic melt; the second for an aqueous solution, with a density close to critical. The essence of the discrepancy is the reliability of the identification of the nature of mineral phases in the primary inclusions, if they are crystals captured during growth (xenogenic) or daughter crystals from the fluid. The xenogenic origin of the phases is indicated by the following observations: 1) The location of the mineral inclusions on the growing faces of the topaz crystals depends on the orientation of the crystal's axis [001] relative to the horizontal plane. It determines the faces on which small mineral phases could be deposited from an aqueous suspension during the growth of topaz crystals. The studied crystals are dominated by individuals in which the mineral inclusions are located on the growing faces {011}, {021}, (001) (and others) of the crystal head. During growth, they were approximately in an upright position. 2) The filling of primary fluid inclusions is not constant. The volume of mineral phases in the inclusions varies from 40 to 95%, often 70-75%, the rest of the volume is gas and aqueous solution. Liquid-gas (liquids <40%) inclusions without or with <5% solid phases are very rare. In addition, the ratio between the volumes of different mineral phases in the inclusions is not constant. 3) Light rims (Becke lines) around the inclusions record a change in the refractive indices (caused by a different chemical composition) of topaz when inclusions are acquiring the equilibrium form of the negative crystal. 4) The xenogenic nature of the mineral phases of the primary fluid inclusions in topaz is indirectly confirmed by the value of the fluid pressure (260-300 MPa) of the magmatic melt (determined by the method of homogenization of these inclusions), as it denies the possibility of chamber pegmatite formation at depths of 9-11 km. Thus, the peculiar mineral inclusions were deposited on the face of growing topaz crystals of small mineral phases from a turbid aqueous suspension, which boiled violently. We conclude that topaz crystals in chamber pegmatites of Volyn grew in aqueous solution at a temperature of 380-415 °C and a pressure of 30-40 MPa.

Keywords: topaz, primary inclusions, xenogenic and daughter phases, filling of inclusions, chamber pegmatites of Volyn, boiling of aqueous solution, *PT*-parameters of crystallization.

РІШЕННЯ

Всеукраїнської наукової конференції "ТЕОЛОГІЧНА НАУКА В НЕЗАЛЕЖНІЙ УКРАЇНІ", присвяченої 30-тій річниці Незалежності України

1. Наукова конференція проводилася 8—9 вересня 2021 р. у м. Київ у Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семениченка НАН України.*

2. До участі в заході долучилося 128 науковців та геологів-виробничників з України, Австралії, Словаччини. Вони представили 19 академічних і галузевих наукових установ, закладів вищої освіти, виробничих організацій та приватних підприємств.

3. Незважаючи на складні політико-соціальні та економічні умови, спричинені пандемією *Covid-19*, наукова конференція дала можливість обмінятися новими ідеями, вагомими науковими досягненнями, оригінальними фактами, провести конструктивне обговорення наявних дискусійних питань та засвідчила достатньо високий рівень наукових досліджень у галузі геології та сучасної екологічної геології України. Завдяки онлайн-формату до конференції змогли долучитися науковці з усієї України та зарубіжжя.

4. Головна увага в роботі конференції була зосереджена на таких питаннях:

Геохімія та радіогеохронологія.

Мінералогія, зокрема космічна мінералогія, біомінералогія, технічна мінералогія, фізика мінералів.

Пошукова та екологічна геохімія та екогеологія.

Петрологія.

Геологія, геохімія, металогенія та генезис родовищ корисних копалин.

5. Учасники конференції зазначили, що необхідно активізувати дослідження у таких нау-

кових напрямках як стратиграфія, тектоніка, петрологія, геохімія, екогеологія, геологія рудних полів. Нагальної підтримки потребують:

оновлення лабораторної бази та вдосконалення методик дослідження порід та мінералів;

комплексне дослідження породних і рудних формацій;

наукове обґрунтування шляхів скорочення техногенних відходів;

сприяння утилізації відходів з метою їх ефективного використання та нарощування мінерально-сировинного потенціалу України.

дослідження стратиграфії та геохронології докембрійських комплексів Українського щита (УЩ).

6. На конференції акцентовано увагу на вкрай низькому фінансовому забезпеченні і наукових установ геологічного профілю, і підприємств Державної служби геології та надр (ДСГ) України. Пошукова й екологічна геохімія та екологічна геологія потребують зміцнення лабораторно-аналітичної бази, мінералогія — приладів з великою роздільною здатністю для дослідження нанооб'єктів, петрологія — удосконалення наявних методів визначення повного спектру рідкісних земель, співвідношення хімічних елементів Zr/Hf, Nb/Ta, Ce/Yb та ізотопів Sr, O, C, S тощо, геологія родовищ корисних копалин — детальних досліджень рудних мінералів, зокрема індивідуальних мінеральних видів U, Th, Sc, Mn, REE.

7. Учасники наукової конференції зазначили необхідність активної співпраці науковців Національної академії наук (НАН) України та ДСГ України з геологами підприємств у розробленні планів з виконання геологорозвідувальних робіт, формуванні геологічних завдань що-

* URL: https://igmf.com/view_event.php?id=60

до проведення геологічних робіт і наукових досліджень, ухваленні звітів, що буде запорукою успіху в зростанні мінерально-сировинної бази України.

8. Відмічено дефіцит молодих спеціалістів і в науці, і в геології зокрема. Існує необхідність активного залучення перспективної молоді до наукових досліджень, зокрема через аспірантуру та докторантуру.

9. Необхідно розширити міжнародну співпрацю у галузі фундаментальної та практичної геології, зокрема, надрокористуванні, що сприятиме адаптації результатів досліджень відповідно до міжнародних вимог, а відтак позитивно вплине на залучення інвестицій у вивчення та розроблення вітчизняних родовищ корисних копалин.

10. Організаційному комітету конференції підготувати звернення наукової громадськості до Президента України щодо виконання рішення Ради національної безпеки і оборони України від 16 липня 2021 року "Про стимулювання пошуку, видобутку та збагачення корисних копалин, які мають стратегічне значення для сталого розвитку економіки та обороноздатності держави", введеного в дію Указом Президента України № 06/2021.

11. Голові Оргкомітету конференції передати звернення до офісу Президента України.

К.В. ВОВК, Т.О. КОШЛЯКОВА

Надійшла 21.10.2021

ДО 70-РІЧЧЯ ІГОРЯ МИХАЙЛОВИЧА НАУМКА



10 червня 2021 року виповнилося 70 років Ігореві Михайловичу Наумко — знаному українському вченому, члену-кореспонденту НАН України зі спеціальності "геохімія", доктору геологічних наук, професору, завідувачу відділу геохімії глибинних флюїдів Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, дійсному члену (академіку) Наукового товариства імені Тараса Шевченка, голові комісії з метаморфізму Українського національного комітету Карпато-Балканської геологічної асоціації, члену Спілки геологів України і Ради Українського мінералогічного товариства.

Народився Ігор Михайлович на Львівщині, в с. Зубів Міст Кам'янсько-Бузького району, у вчительській родині. Середню школу закінчив із золотою медаллю у м. Белз — славіній князівській і воєводській столиці. На все життя малою батьківщиною для майбутнього ученого стали мальовничі береги р. Солокії. 1968—1973 рр. Ігор Наумко — вже студент геологічного факультету Львівського державного (нині національного) університету імені Івана Франка. Як часто трапляється у житті, доля зводить

нас із людьми, яким належить визначальна роль у виборі професії. Такою людиною для Ігоря Михайловича став професор Михайло Іванович Куровець. Уже в студентські роки Ігор вдало поєднує навчання з активною науковою працею — бере участь у наукових конференціях і конкурсах студентських робіт.

Після успішного завершення навчання та захисту дипломної роботи на тему "Мінералогія и условия формирования Прасоловского рудопроявления золота (Курильские острова)", отримав диплом з відзнакою з присвоєнням кваліфікації інженера-геолога за спеціальністю "геохімія" і відкриту дорогу в науку. Однак цьому передувала військова служба у командному складі тодішньої Радянської Армії на посаді начальника радіометричної і хімічної лабораторії та командира взводу технічного забезпечення окремого армійського батальйону хімічного захисту (1973—1975 рр.). І лише з 1975 р. розпочинає наукову діяльність в Інституті геології і геохімії горючих копалин (ІГГГК) НАН України, де продовжує працювати й дотепер. Тут він виріс від інженера й аспіранта до завідувача відділу геохімії глибинних флюїдів та керівника Центру колективного користування ІГГГК НАН України "Газова хроматографія флюїдів геологічних об'єктів". Підготував і захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата геолого-мінералогічних наук на тему "Условия формирования камнесамоцветной и редкометальной минерализации в гранитных пегматитах Украинского щита (по данным исследования флюидных включений в минералах)" (1987) і докторську дисертацію на тему "Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів)" (2006).

Член-кореспондент НАН України Ігор Михайлович Наумко творчо розвиває всесвітньо

відому наукову школу професора Володимира Калюжного — геохімія і термобарометрія флюїдів мінералоутворювального середовища. Головний напрям його наукової діяльності — геохімія та термобарометрія глибинних флюїдів, генетична мінералогія, зокрема геохімія флюїдного середовища процесів мінерало-рудно-нафтидогенезу у різних флюїдодинамічних палеоситуаціях літосфери Землі, як основа створеної ним термобарогеохімічної моделі глибинного мінералофлюїдогенезу — моделі еволюції глибинних флюїдів у літосфері Землі (за комплексом мінералофлюїдологічних та ізотопно-геохімічних показників). За його співавторства розроблено нову теорію синтезу та генезису природних вуглеводнів — "абіогенно-біогенний дуалізм", що склала основу фундаментальної праці "Комплексне освоєння газувугільних родовищ на основі потокових технологій буріння свердловин", яку було допущено до участі в конкурсі на здобуття Державної премії України в галузі науки і техніки 2014 р. та за підсумками конкурсу у 2014 р. визнано серед його переможців з оголошенням подяки Президента НАН України Б.Є. Патона. Аналіз новаторських термобарогеохімічних ідей моделі еволюції глибинних флюїдів у літосфері Землі відіграв визначальну роль в обґрунтуванні універсальних підходів до процесів синтезу та генезису природних вуглеводнів у вигляді нової фундаментальної парадигми нафтогазової геології і геохімії — полігенез природних вуглеводнів, що збільшує потенціал нафтогазоресурсності надр України.

У науковому доробку професора І.М. Наумка понад 500 наукових праць, зокрема 10 монографій, 6 довідково-бібліографічних видань, 1 препринт, 2 інструкції, 2 методичні рекомендації, з них понад 250 статей у вітчизняних і міжнародних рецензованих фахових виданнях та понад 10 наукових статей у періодичних виданнях, які включені до наукометричних баз даних *Scopus* та/або *Web of Science*. Кількість ознайомлень з працями ученого у світовій науковій мережі *Research Gate* сягає 500. Орієнтовно 50 держбюджетних і договірних науководослідних робіт захищено під його науковим керівництвом та відповідальним виконанням.

Значимою є науково-організаторська діяльність Ігоря Наумка. Багато років він віддав праці в адміністрації Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України під керівництвом директора, видатного ученого акаде-

міка Володимира Забігайла на посадах ученого секретаря (1987—1992 рр.) та заступника директора з наукової роботи (1992—1996 та 1997—1998 рр.). 1996—1997 рр. за постановою Президії НАН України виконував обов'язки директора ІГГК НАН України. Був членом спеціалізованих вчених рад з захисту докторських дисертацій у ІГГК НАН України (заступник голови), Львівському національному університеті імені Івана Франка, ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України". Офіційний опонент 6 докторських і 15 кандидатських дисертацій, рецензент численних наукових видань: монографій, збірників, статей тощо.

І.М. Наумко — член редколегій наукових журналів "Геологія і геохімія горючих копалин" (заступник головного редактора), "Мінералогический журнал" (нині "Мінералогічний журнал. *Mineralogical Journal Ukraine*"), "Мінералогічний збірник", Геологічний збірник "Праці наукового товариства ім. Шевченка", "Геодинаміка".

Належним є доробок Ігоря Михайловича і на педагогічній ниві. Упродовж 1993—1995 рр., 2008—2010 рр. та 2013—2015 рр. він головував у Державній екзаменаційній комісії з захисту дипломних робіт і проектів випускниками геологічного факультету ЛНУ імені Івана Франка; 1996—1997 рр. — очолював філію кафедри мінералогії та загальної геології на базі ІГГК НАН України; керував переддипломними і виробничими практиками студентів, призначався консультантом стажування викладачів. На посаді доцента кафедри фізики Землі ЛНУ імені Івана Франка (2000) взяв безпосередню участь у її створенні та розробив програми спецкурсів: "Флюїди в земній корі", "Мінералогія і геохімія геосфер Землі як планети", "Космічна геологія і мінералогія", "Основи гемології" (для спеціалістів та магістрів) і курсу "Основи гемології" (для бакалаврів).

Відомчі нагороди не забарилися: Почесна грамота Президії НАН України і Центрального комітету профспілки працівників НАН України (2001, 2011), "Медаль В.І. Лучицького" (2001), Срібний нагрудний знак ВГО "Спілка геологів України" (2006), Грамота ІГГК НАН України (2011), Медаль "За внесок у мінералогію" імені Є.К. Лазаренка (2017), Ювілейна почесна грамота на честь 100-річчя НАН України (2018), Грамота Львівської обласної ради (2019), Відзнака НАН України "За підготовку наукової зміни" (2021).

У повсякденні ювіляр — проста людина. Його вирізняє любов до рідного краю й села, в якому зростав і мужнів, пам'ять про батьків, повага до сусідів, односельців, однокласників і справжній патріотизм громадянина України. Разом з дружиною-педагогом виховали двох чудових дітей (докладніше див. "Мінерал. журн". 2011. 33, № 3. С. 100—102). Своє 70-річчя Ігор Наумко зустрів сповнений фізичних і духовних сил, творчих задумів.

Знаний учений, здібний організатор наукової роботи, він здобув заслужений авторитет і повагу серед широкого кола геологів і наукової спільноти України як гідний продовжувач справи свого учителя — професора Володимира Антоновича Калюжного. Наукова спільно-

та, віддаючи належне Ігореві Михайловичу Наумку як талановитому науковцю, чуйній, добрій, порядній та щирій людині, творчій і непересічній особистості, патріотові та громадянину, зичить йому доброго здоров'я і довголіття у достатку й любові рідних та близьких, повазі друзів і колег, здійснення творчих задумів і досягнення нових вершин в ім'я майбутнього науки в Україні!

*О.М. ПОНОМАРЕНКО,
Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА, Д.К. ВОЗНЯК,*

*РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ
"МІНЕРАЛОГІЧНОГО ЖУРНАЛУ"*

Надійшла 03.11.2021

**ПАМ'ЯТІ
ЄВГЕНА МИХАЙЛОВИЧА ШЕРЕМЕТА**



20 вересня 2021 року на 82 році трагічно обірвалось життя Євгена Михайловича Шеремета — доктора геолого-мінералогічних наук, професора, відомого ученого у галузі петрології та геохімії, завідуючого відділом геологічних та геохімічних досліджень Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) імені М.П. Семененка НАН України, лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки.

Євген Михайлович Шеремет народився 27 грудня 1939 р. в м. Глухів Сумської обл. Майбутній учений закінчив геолого-маркшейдерський факультет Донецького індустріального (пізніше політехнічного) інституту. Перший геологічний досвід отримав у Красноярському краї, в Хасуртинській партії Ужурської геологознімальної експедиції, що виконувала геологічне картування масштабу 1 : 50 000.

Після закінчення інституту Є.М. Шеремет працював у тресті "Донбасгеологія" у м. Артемівськ, а потім отримав направлення до Читинського територіального геологічного уп-

равління (Забайкалля), де у Зеленоозерській геологознімальній партії комплексної експедиції пройшов шлях від старшого техника-геолога, геолога до начальника пошукового загону.

З 1964 р. наукова діяльність Є.М. Шеремета в Іркутському інституті геохімії Сибірського відділення АН СРСР була присвячена геохімії гранітоїдів. Підсумком досліджень у межах Західного Забайкалля стали публікації статей і монографії "Петрологія, геохимия и рудоносность гранитоидов молибденового пояса Забайкалья".

Основою його успішно захищеної кандидатської дисертації на тему "Геология и геохимия раннемезозойских гранитоидов Витим-Каренского междуречья (Северно-Западное Забайкалье)" стали матеріали, зібрані під час геологознімальних робіт.

Тривалий час Євген Михайлович працював у вищих навчальних закладах: Макіївському інженерно-будівельному інституті, Гомельському державному університеті імені Франциска Скорини, Донецькому політехнічному інституті. Читав курси лекцій з мінералогії, геохімії, петрографії, кристалографії. Успішно поєднував викладацьку діяльність із активною науковою працею.

Підсумком науково-дослідної роботи з геохімії та петрології гранітоїдів, що супроводжувалася щорічними польовими дослідженнями, став захист у 1988 р. докторської дисертації на тему "Эволюция гранитоидного магматизма и его геохимические особенности в областях мезозойской и протерозойской тектоно-магматической активизации".

Значну увагу Є.М. Шеремет приділяв підготовці молодих фахівців, кандидатів наук. Про-

тягом багатьох років був членом спеціалізованих рад із захисту дисертацій в Інституті фізики гірничих процесів НАН України та ІГМР НАН України.

З 2014 р. Є.М. Шеремет за переводом (через бойові дії в м. Донецьк) очолював відділ в ІГМР НАН України. Головними напрямками його наукових пошуків були такі: петрологія та геохімія, геоелектричні дослідження, розроблення технологій прогнозування та оцінки перспектив проявів рідкісних і благородних металів на території Українського щита (УЩ) і Донбасу тощо.

Останніми роками Є.М. Шеремет займався вирішенням найактуальніших завдань — оцінюванням інвестиційної привабливості рідкіснометалево-рідкісноземельних родовищ Приазовського блоку УЩ, обґрунтуванням економічної доцільності створення гірничорудного вузла з комплексного видобутку рідкісноземельних елементів, рідкісних металів і польовошпатової сировини, прогнозуванням відкриття нових рудопроявів тощо.

Професор Є.М. Шеремет — автор орієнтовно 300 наукових статей і 20 монографій. У його творчій спадщині 20 художніх творів детективного жанру, чотири книги мемуарів, зокрема про рідний Глухів, кілька альбомів зі світлина-

ми Криму (див. докладніше "Мінералогічний журнал". 2010. 32, № 1. С. 99—101; Там само. 2015. 37, № 1. С. 100—101; Там само. 2020. 42, № 1. С. 95—97).

За видатні наукові здобутки Є.М. Шеремет нагороджений медаллю "За працю і звитягу", медаллю імені В.І. Лучицького, Почесними грамотами Президії НАН України, удостоєний звання "Почесний розвідник надр". Визнанням високого авторитету було присвоєння вченому звання лауреата Державної премії України у галузі науки і техніки 2014 року за роботу "Геохімічні, петрологічні та геофізичні критерії прогнозування родовищ корисних копалин Українського щита".

Євгену Михайловичу були притаманні широка ерудиція, тонке відчуття нового, принциповість і вимогливість у поєднанні з умінням створити в колективі творчу атмосферу. Він був прикладом відданості науці, великої працездатності. Чуйна людина, творча і непересічна особистість — таким він залишиться у світлій пам'яті рідних, друзів, колег, усіх, хто з ним спілкувався.

*О.М. ПОНОМАРЕНКО, О.А. ПАНОВА,
Л.Д. СЕТАЯ, О.В. СУХІНІНА,
П.В. ГАЛЕМСЬКИЙ, С.Г. КРИВДІК*

Надійшла 21.10.2021

АРТЕМЕНКО Г.В., СТЕПАНЮК Л.М., САМБОРСЬКА І.А., БОРОДИНЯ Б.В., ШВАЙКА І.А., ГОГОЛЄВ К.І., ПРОСКУРКА Л.І. Вік та геохімія базит-ультрабазитових інтрузій Салтичанського антиклінорію (Західне Приазов'я)	4	63
ANTONENKO T.S., BRIK A.B., TSYMBAL O.Yu., DUDCHENKO N.O., OVSIENKO V.V., CHEREVKO Yu.I. Phase Transformation of Hematite to Magnetite Under Microwave Treatment	4	11
БАГМУТ М.М., КАЛІНІЧЕНКО Т.Г., БРИК О.Б., ДУДЧЕНКО Н.О., КАЛІНІЧЕНКО М.О. Парамагнітні центри мінеральної компоненти відпаленої кісткової тканини	4	18
VOZNYAK D.K., LEVASHOVA E.V., SKUBLOV S.G., KRYVDIK S.G., VYSHNEVSKIY O.A., BELSKIY V.M., KURYLO S.I. Formation Mechanism of the Velyka Vyska Syenite Massif (Korsun-Novomyrhorod Pluton, Ukrainian Shield) Derived from Melt Inclusions in Zircon	1	3
ГРЕЧАНІВСЬКИЙ О.Є., КАЛІНІЧЕНКО А.М., ГРЕЧАНОВСЬКА О.Є., БРИК О.Б. Авторадіаційне пошкодження цирконів Яструбецького рудопояву Українського щита (за даними рентгенофазового аналізу та ЯМР)	1	25
DARAGAN M.N., MYTROKHYN O.V. Enigmatic Stone Spheroids From Scythian Burial at Krasnyi Podol of Ukraine: Petrographic Characteristic, Place of Mining and Processing Methods.	3	104
ZABULONOV Yu.L., KADOSHNIKOV V.M., MELNYCHENKO T.I., ZADVERNYUK H.P., KUZENKO S.V., LYTUVNENKO Yu.V. Geochemical Behavior of Ferric Hydroxide Nanodispersion Under the Influence of Weak Magnetic Fields.	2	74
ІШКОВ В.В., КОЗІЙ Є.С. Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k5 шахти "Капітальна", Донбас	4	73
КВАСНИЦЯ В.М. Діаманти України: здобутки та завдання	3	25
КВАСНИЦЯ В.М. Мікродіаманти з неогенового розсіпу Зелений Яр (Росинсько-Тикицький мегаблок Українського щита)	2	3
КРИВДІК С.Г., ДУБИНА О.В., ЯКУБЕНКО П.Ф. Петрологічні особливості Корсунь-Новомиргородського анортозит-рапаківігранітного плутону	4	25
КРЮЧЕНКО Н.О., ЖОВИНСЬКИЙ Е.Я., ПАПАРИГА П.С. Геохімічні особливості постпірогенних змін ґрунтів Полісся (низова пожежа)	3	91
КУЛЬЧИЦЬКА Г.О., БЕЛЬСЬКИЙ В.М., ВИШНЕВСЬКИЙ О.А., КРИВДІК С.Г. Інкрустований бастнезитом флюорит із сієнітів Великовисківського масиву (Український щит) як свідчення існування карбонатно-фторидного розплаву	3	42
КУРАЄВА І.В., КОШЛЯКОВА Т.О., ВОБК К.В., ЗЛОБІНА К.С. Особливості розподілу важких металів у компонентах довкілля паркових урболандшафтів міста Києва	2	58
ЛОВАШ-ZHUCHENKO S.B., EGOROVA Yu.S., SKUBLOV S.G., SUKACH V.V., GALANKINA O.L. Iron- and Nickel Enriched Olivine from Phlogopite Harzburgite of the Bug Granulite Complex (Ukrainian Shield)	1	16
ЛИЖАЧЕНКО Н.М., КУРИЛО С.І., БОНДАРЕНКО С.М., МІЛОВСЬКИЙ Р., МІЛОВСЬКА С. Генезис графіту метapelітів у північно-західному обрамленні Липнязького масиву (Інгульський мегаблок Українського щита)	2	12
МИТРОХИН О.В., БАХМУТОВ В.Г. Перша знахідка орбікулярних габроїдів у районі Української антарктичної станції "Академік Вернадський" (архіпелаг Вільгельма, Західна Антарктика)	2	40
ПАВЛИШИН В.І. Мінералогія в незалежній Україні (1991—2021 рр.)	3	3
ПОНОМАРЕНКО О.М., ЛІСНА І.М., СТЕПАНЮК Л.М., ШУМЛЯНСЬКИЙ Л.В., МІНЄЄВА В.М., ЗАЯЦЬ О.В., СЬОМКА Л.В., ГУЛЬКО В.В., КОВАЛЕНКО О.О. До питання про вік чарнокітоїдів ташицького комплексу (Інгульський мегаблок Українського щита)	3	73

СЕМЕНЕНКО В.П., ГІРІЧ А.Л., ШКУРЕНКО К.О., КИЧАНЬ Н.В. Макрохондри в деяких хондритах: 1. Структурно-мінералогічна характеристика	2	29
СЕМЕНЕНКО В.П., ГІРІЧ А.Л., ШКУРЕНКО К.О., КИЧАНЬ Н.В. Макрохондри в деяких хондритах: 2. Генетичні аспекти	2	29
СТЕПАНЮК Л.М., ДОВБУШ Т.І., БЕЛЬСЬКИЙ В.М., ВИСОЦЬКИЙ О.Б., БІЛАН О.В., КОТВИЦЬКА І.М. Геохронологія кристалічних порід Шумилівської ділянки долини р. Південний Буг (Гайсинський блок)	3	62
СТЕПАНЮК Л.М., КОНОВАЛ Н.М., ДОВБУШ Т.І., КОВТУН О.В., ВИСОЦЬКИЙ О.Б., СНІСАР В.П. Уран-свинцевий вік гранітів Кіровоградського масиву (Інгульський мегаблок Українського щита)	4	56
СТЕПАНЮК Л.М., КУРИЛО С.І., КОВТУН О.В., ДОВБУШ Т.І., ВИСОЦЬКИЙ О.Б. Уран-свинцева геохронологія за монацитом двопольовошпатових гранітів Інгульського мегаблоку (Український щит)	2	49
СТЕПАНЮК Л.М., ШУМЛЯНСЬКИЙ Л.В., КУРИЛО С.І., СЬОМКА В.О., БОНДАРЕНКО С.М., ВАЙЛД С.А., НЕМЧІН А.А. U-Pb геохронологія (LA-ICP-MS) геологічних процесів у гранулітах Середнього Побужжя. Стаття 3. Породна асоціація нижньої течії р. Ятрань	1	34
TARAN M.N. Synthetic Co-Existing Wadsleyite β -(Mg, Fe) ₂ SiO ₄ and Ringwoodite γ -(Mg, Fe) ₂ SiO ₄ : an Optical Absorption Spectroscopy Study	4	3
SHUMLYANSKY L.V., HOFMANN M., BORODYNYA B.V., ARTEMENKO G.V. The Local Sources of Detrital Material in Middle Devonian Quartzites of the Donets Basin: Results of U-Pb LA-ICP-MS Zircon Dating	3	85
SHUMLYANSKY L.V., KAMENETSKY V., BORODYNYA B.V. Age and Composition of Zircons From the Devonian Petrivske Kimberlite Pipe of the Azov Domain, the Ukrainian Shield	4	50
ШЕСТОПАЛОВ В.М., МОІСЕЄВ А.Ю., МОІСЕЄВА Н.П., ДРУЖИНА М.О., ЛЕСЮК Г.В. Мінеральні води Східного регіону України	1	51
Дискусії		
ВОЗНЯК Д.К., БЕЛЬСЬКИЙ В.М. Ще раз про "магматичну" природу кристалів топазу з камерних пегматитів Волині (Український щит)	4	87
КВАСНИЦЯ В.М. Про діаманти Інгуло-Інгулецького мегаблоку (Український щит)	1	87
ПАЛКІНА О.Ю., ФАЛЬКОВИЧ О.Л. Мінералогічні пошукові ознаки для оцінки перспектив діамантоносності надр України (за фізіографічними та фотолюмінесцентними даними)	1	68
Бібліографія		
ВОВК К.В., КОШЛЯКОВА Т.О. Рішення Всеукраїнської наукової конференції "Геологічна наука в незалежній Україні"	4	98
ВОЗНЯК Д.К. Актуальна книга з історії мінералогії в Україні (відгук на монографію Володимира Павлишина, Ореста Матковського, Станіслава Довгого "Історія мінералогії в Україні від глибокої давнини до 90-х років ХХ ст.")	1	97
МАТКОВСЬКИЙ О.І., НАУМКО І.М., СКАКУН Л.З. Сучасний тримовний "Словник українських назв мінеральних видів"	2	80
НАУМКО І.М. Вичерпний внесок у базу знань про генезис мінералів	3	113
Хроніка		
До 70-річчя Ігоря Михайловича НАУМКА	4	100
Втрати науки		
Пам'яті Олександра Борисовича БРИКА	2	82
Пам'яті Антона Антоновича ВАЛЬТЕРА	1	103
Пам'яті Олександра Валентиновича ЧЕПІЖКА	1	101
Пам'яті Євгена Михайловича ШЕРЕМЕТА	4	103

CONTENTS OF THE JOURNAL FOR 2021

ANTONENKO T.S., BRIK A.B., TSYMBAL O.Yu., DUDCHENKO N.O., OVSIENKO V.V., CHEREVKO Yu.I. Phase Transformation of Hematite to Magnetite Under Microwave Treatment.	4	11
ARTEMENKO G.V., STEPANYUK L.M., SAMBORSKA I.A., BORODYNYA B.V., SHVAIKA I.A., GOGOLEV K.I., PROSKURKA L.I. Age and Geochemistry of Basite-Ultrabasite Intrusions of Saltych Anticlinorium (West Azov)	4	63
BAGMUT N.N., KALINICHENKO T.G., BRIK A.B., DUDCHENKO N.O., KALINICHENKO M.O. Paramagnetic Centers of Mineral Component in Annealed Bone Tissue.	4	18
DARAGAN M.N., MYTROKHYN O.V. Enigmatic Stone Spheroids From Scythian Burial at Krasnyi Podol of Ukraine: Petrographic Characteristic, Place of Mining and Processing Methods	3	104
GRECHANOVSKY A.E., KALINICHENKO A.M., GRECHANOVSKAYA E.E., BRIK A.B. Auto-Radiation Damages in Zircons of the Yastrubtsi Ore Occurrence of the Ukrainian Shield According to the Data of NMR and XRD	1	25
ISHKOV V.V., KOZII Ye.S. Distribution of Arsene and Mercury in the Coal Seam k5 of the Kapitalna Mine, Donbas.	4	73
KRYUCHENKO N.O., ZHOVINSKY E.Ya., PAPARYGA P.S. Geochemical Features of Post-pyro-genic Changes of Polissya Soils (Low Fire)	3	91
KRYVDIK S.G., DUBYNA O.V., YAKUBENKO P.F. Petrological Features of Korsun'-Novomyrhorod Anorthosite-Rapakivi Granite Pluton	4	25
KULCHYTSKA H.O., BELSKYI V.M., VYSHNEVSKYI O.A., KRYVDIK S.G. Fluorite Inlaid by Basnäsite From Syenites of the Velykovyska Massif (Ukrainian Shield) as Evidence of the Existence of a Carbonate-Fluoride Melt	3	42
KURAIIEVA I.V., KOSHLYAKOVA T.O., VOVK K.V., ZLOBINA K.S. Features of Heavy Metals Distribution in Environmental Components of Urban Park Landscapes of Kyiv City	2	58
KVASNYTSYA V.M. Diamonds of Ukraine: Results and Goals	3	25
KVASNYTSYA V.M. Microdiamonds from the Zeleny Yar Neogene Placer (the Ros'-Tikych Megablock of the Ukrainian Shield)	2	3
LOBACH-ZHUCHENKO S.B., EGOROVA Yu.S., SKUBLOV S.G., SUKACH V.V., GALANKINA O.L. Iron- and Nickel Enriched Olivine from Phlogopite Harzburgite of the Bug Granulite Complex (Ukrainian Shield)	1	16
LYZHACHENKO N.M., KURYLO S.I., BONDARENKO S.M., MILOVSKY R., MILOVSKA S. Genesis of Graphite in Metapelites in the North-Western Border of the Lypniazhka Massif (the Inhul Domain of the Ukrainian Shield)	2	12
MYTROKHYN O.V., BAKHMUTOV V.G. First Finding of the Orbicular Gabbroids in the Ukrainian Antarctic Station Area (Wilhelm Archipelago, West Antarctica)	2	40
PAVLYSHYN V.I. Mineralogy in Independent Ukraine (1991-2021)	3	3

PONOMARENKO O.M., LISNA I.M., STEPANYUK L.M., SHUMLYANSKY L.V., MINEVA V.M., ZAYATS O.V., SOMKA L.V., GULKO V.V., KOVALENKO O.O. On the Age of the Charnockitoids of the Tashlyk Complex of the Inhul Region of the Ukrainian Shield.	3	73
SEMENENKO V.P., GIRICH A.L., SHKURENKO K.O., KYCHAN N.V. Macrochondrules in Some Chondrites: 1. Structural-Mineralogical Characteristics	2	29
SEMENENKO V.P., GIRICH A.L., SHKURENKO K.O., KYCHAN N.V. Macrochondrules in Some Chondrites: 2. Genetic Aspects.	3	54
SHESTOPALOV V.M., MOISEYEV A.Yu., MOISEYEVA N.P., DRUZHYNIA M.O., LESYUK G.V. Mineral Waters of the Eastern Ukraine.	1	51
SHUMLYANSKY L.V., HOFMANN M., BORODYNYA B.V., ARTEMENKO G.V. The Local Sources of Detrital Material in Middle Devonian Quartzites of the Donets Basin: Results of U-Pb LA-ICP-MS Zircon Dating	3	85
SHUMLYANSKY L.V., KAMENETSKY V., BORODYNYA B.V. Age and Composition of Zircons From the Devonian Petrivske Kimberlite Pipe of the Azov Domain, the Ukrainian Shield.	4	50
STEPANYUK L.M., DOVBUSH T.I., BELSKYI V.M., VYSOTSKY O.B., BILAN O.V., KOTVITSKA I.M. Geochronology of Crystalline Rocks of the Shumyliv section of the South Bug River Valley (Haisyn Block)	3	62
STEPANYUK L.M., KONOVAL N.M., DOVBUSH T.I., KOVTUN O.V., VYSOTSKY O.B., SNISAR V.P. Uranium-Lead Age of Granites of Kirovohrad Massif of the Inhul Megablock of the Ukrainian Shield	4	56
STEPANYUK L.M., KURYLO S.I., KOVTUN O.V., DOVBUSH T.I., VYSOTSKY O.B. Uranium-Lead Geochronology of Two-Feldspar Granites of the Inhul Megablock (Ukrainian Shield) by Monazite. .	2	49
STEPANYUK L.M., SHUMLYANSKY L.V., KURYLO S.I., SYOMKA V.O., BONDARENKO S.M., WILDE S.A., NEMCHIN A.A. The U-Pb Zircon Geochronology (LA-ICP-MS) of Geological Processes in Granulites of Middle Bouh Area. Article 3. Rock association in the lower reaches of the Yatran river	1	34
TARAN M.N. Synthetic Co-Existing Wadsleyite β -(Mg, Fe) ₂ SiO ₄ and Ringwoodite γ -(Mg, Fe) ₂ SiO ₄ : an Optical Absorption Spectroscopy Study	4	3
VOZNYAK D.K., LEVASHOVA E.V., SKUBLOV S.G., KRYVDIK S.G., VYSHNEVSKYI O.A., BELSKYI V.M., KURYLO S.I. Formation Mechanism of the Velyka Vyska Syenite Massif (Korsun-Novomyrhorod Pluton, Ukrainian Shield) Derived from Melt Inclusions in Zircon	1	3
ZABULONOV Yu.L., KADOSHNIKOV V.M., MELNYCHENKO T.I., ZADVERNYUK H.P., KUZENKO S.V., LYTVYNENKO Yu.V. Geochemical Behavior of Ferric Hydroxide Nanodispersion Under the Influence of Weak Magnetic Fields.	2	74
Discussions		
KVASNYTSYA V.M. About Diamonds of the Ingul-Ingulets Domain (the Ukrainian Shield)	1	87
PALKINA O.Yu., FALKOVICH O.L. Mineralogical Search Signs for Assessment of Prospects of Diamond Capacity of Ukraine (by Physiographical and Photoluminescent Data)	1	68
VOZNYAK D.K., BELSKYI V.M. Again About the "Magmatic" Nature of Topaz Crystals From Chamber Pegmatites of Volyn (Ukrainian Shield)	4	87
Bibliography		
MATKOVSKYI O.I., NAUMKO I.M., SKAKUN L.Z. The Modern Trilingual "Dictionary of Ukrainian Names of Mineral Species"	2	86
NAUMKO I.M. Comprehensive Contributions to the Knowledge Base of Mineral Genesis	3	113
VOVK K.V., KOSHLYAKOVA T.O. Resolutions of the All-Ukrainian Scientific Conference "Geological Science in Independent Ukraine"	4	98

VOZNYAK D.K. Current Book of the History of Mineralogy in Ukraine (Comment on the Book by Volodymyr Pavlyshyn, Orest Matkovskiy, Stanislav Dovhyi "History of mineralogy in Ukraine from ancient times to the 90s of the 20 th century")	1	97
---	---	----

Chronicle

On the 70 th Birthday of Ihor Mykhailovych NAUMKO	4	100
--	---	-----

Losses for Science

In Memory of Aleksandr Borysovych BRIK	2	82
In Memory of Anton Antonovych VALTER	1	103
In Memory of Olexandr Valentynovych CHEPIZHKO	1	101
In Memory of Yevhen Mykhailovych SHEREMET	4	103

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ

ЖУРНАЛ MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)



ISSN 2519-2396. Мінерал. журн. 2021. Т. 43, № 4, 1-108

Індекс 70574