

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України  
Всеукраїнська громадська організація "Спілка геологів України"  
Українське мінералогічне товариство  
Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України

**ПРОБЛЕМИ ПРИКЛАДНИХ  
ГЕОЛОГІЧНИХ НАУК І ШЛЯХИ  
ЇХ ПОДОЛАННЯ  
до 160-річчя від дня народження  
В.І. Вернадського**

Збірник матеріалів  
Всеукраїнської наукової конференції

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
імені М.П. Семененка Національної академії наук України  
19—20 вересня 2023 р.

Київ — 2023

УДК 55(477)

Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання (до 160-річчя від дня народження В.І. Вернадського): Збірник матеріалів наукової конференції (Київ, 19—20 вересня 2023 р.) / НАН України, Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка. — Київ, 2023. — 318 с.

У збірнику викладено матеріали про сучасний стан, головні досягнення, актуальні завдання і шляхи подальшого розвитку геологічної науки в Україні. Найповніше висвітлено такі наукові напрями: геохімія процесів мінерало-, породо- та рудоутворення; геохімічні методи пошуків корисних копалин; геохронологія та ізотопне датування; геофізичні дослідження, геологічна будова, генезис та закономірності розміщення родовищ корисних копалин; еколого-геохімічні дослідження; стратиграфія докембрійського фундаменту, його осадового чохла і фанерозойських регіонів; регіональна та генетична мінералогія; петрологія ендегенних процесів породо- та рудоутворення; космічна речовина й астроблеми.

Рекомендовано для широкого кола геологів.

UDC 55(477)

Geological science in independent Ukraine: Abstracts of Scientific Conference (Kyiv, September 19—20, 2023) / NAS of Ukraine, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation. — Kyiv, 2023. — 318 p.

The book of abstracts contains materials on the current state, main achievements, actual tasks and development trends of the geological sciences in Ukraine. Developed research are most fully covered: geochemistry of mineral, rock and ore formation; geochronology; geophysics research; geological structure, origin and deposit location patterns; environmental geochemistry; regional and genetic mineralogy; petrology of endogenic rock and ore formation; stratigraphy of the Precambrian basement, sedimentary cover and Phanerozoic regions; extraterrestrial matter and impact structures.

The book of abstracts is recommended for a wide range of geologists.

*Рекомендовано до друку ухвалою вченої ради Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (протокол від 07.09.2023 № 7)*

#### **Рецензенти**

*К.В. Вовк, М.С. Ковальчук, Г.О. Кульчицька, М.І. Орлюк, В.І. Павлишин,  
І.А. Самборська, Л.М. Степанюк, В.В. Сукач*

ISBN 978-966-999-645-3

© Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України, 2023

# ЗМІСТ / CONTENTS

## ГЕОХІМІЯ

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Галамай А.Р., Karakaya М.С., Сидор Д.В.</i> Дослідження хімічного складу розсолів флюїдних включень у галіті в контексті розвитку прикладних напрямів геології | 7  |
| <i>Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С.</i> Десорбція фтору осадовими породами Закарпаття                                                                | 11 |
| <i>Жовинський Е.Я.</i> Розвиток прикладної геохімії та її напрямів                                                                                                | 16 |
| <i>Лісна І.М., Сьомка Л.В., Гулько В.В., Коваленко О.О.</i> Щодо віку тиврівської товщі Дністровсько-Бузького мегаблоку                                           | 20 |
| <i>Михальченко І.І.</i> Внесок академіка Володимира Вернадського у вирішення проблеми розробки методичних засад пошуків родовищ радіоактивних елементів           | 24 |
| <i>Наумко І.М., Павлюк М.І.</i> Термобарогеохімія та оцінка природної вуглеводне-насиченості надр                                                                 | 29 |
| <i>Степанюк Л.М., Пономаренко О.М.</i> Радіогеохронологія                                                                                                         | 34 |
| <i>Хоха Ю.В., Яковенко М.Б., Сенів О.Р.</i> Термодинамічний аналіз метаногенеративної здатності керогену південно-західної частини Східноєвропейського кратону    | 40 |
| <i>Bezruchko K.A., Prychodchenko O.V., Hladka M.O.</i> Methane emission monitoring of operating and closed coal mines                                             | 44 |
| <i>Starodubets K., Dubosarskiy V.</i> New data on long-distance radon migration                                                                                   | 48 |

## ПЕТРОЛОГІЯ

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Бацевич Н.В., Наумко І.М., Федоришин Ю.І.</i> Туфи бабинської світи трапової формації Західної Волині: петрографія, петрохімія, генетичне і прикладне значення                               | 52 |
| <i>Бучинська І.В.</i> Розсіяна органічна речовина вуглевісних порід Львівсько-Волинського басейну та її вплив на газоносіть вугленосної товщі                                                   | 57 |
| <i>Великанова О.Ю.</i> Мінералогічні особливості турмаліну з порід терновської структури (Криворіжжя)                                                                                           | 62 |
| <i>Заяць О.В., Пономаренко О.М., Бондаренко С.М., Сьомка В.О., Канунікова Л.І.</i> Особливості поширення граніт-порфірів у Волинському мегаблоці (Український щит) та їх металогенічне значення | 65 |
| <i>Крошко Ю.В., Ковальчук М.С.</i> Рудоносіть Лікарівського розсипу (Корсунь-Новомиргородський плутон)                                                                                          | 70 |
| <i>Литвиненко Ю.О.</i> Використання гранітів Мокромосковського гранітного масиву                                                                                                                | 75 |
| <i>Фігура Л.А., Ковальчук М.С.</i> Рудоносіть юрської ділянки Межірічного родовища титанових руд                                                                                                | 79 |
| <i>Шнюкова К.Є.</i> Чи була нафтогазоносіть кристалічного фундаменту північного борту Дніпровсько-Донецької западини спричинена вивітрюванням?                                                  | 83 |

## ГЕОФІЗИКА

|                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Гордієнко В.В., Гордієнко І.В., Логвінов І.М., Тарасов В.М.</i> Формування та пошукові критерії родовищ вуглеводнів на прикладі Дніпровсько-Донецької западини та Донбасу                       | 89  |
| <i>Гордієнко В.В., Гордієнко Л.Я.</i> Родовища газу та гравітаційні аномалії північно-східного борту Дніпровсько-Донецької западини                                                                | 94  |
| <i>Дучук С.В., Максимук С.В., Галамай А.Р.</i> Оцінка нафтогазоперспективності Північно-Яворівської площі за результатами геофізичних і геохімічних досліджень                                     | 98  |
| <i>Korchagin I., Yakymchuk M.</i> Mobile methods of satellite images frequency-resonance processing: results of approbation on local areas in Ukraine                                              | 101 |
| <i>Korchagin I., Yakymchuk M.</i> Results of investigation of two blocks in areas of gold deposits location with methods of photographs and satellite images frequency-resonance processing        | 107 |
| <i>Orlyuk M.I., Bakarzhieva M.I., Marchenko A.V., Shestopalova O.Ye., Drukarenko V.V.</i> 3D magnetic model of the Transcarpathian depression                                                      | 113 |
| <i>Soloviev V., Yakymchuk N., Korchagin I.</i> Deep seeps' sources and gas accumulation: new possibilities of distant assessment (by FR results in the North Sea)                                  | 118 |
| <i>Soloviev V., Yakymchuk M., Korchagin I.</i> The new data on deep sources of active gas seepage in the western Spitsbergen area                                                                  | 122 |
| <i>Yakymchuk M., Korchagin I.</i> About possibility of Ukraine territory reconnaissance surveying by direct-prospecting methods with aim of blocks detecting for oil, gas and hydrogen prospecting | 127 |
| <i>Yakymchuk M., Korchagin I.</i> Mobile methods of satellite images frequency-resonance processing: results of testing within the block 23 location on Israel offshore                            | 133 |

## ТЕКТОНІКА І ГЕОДИНАМІКА

|                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Азімов О.Т.</i> Космогеологічні дослідження розломних тектонічних зон нафтогазоперспективних ділянок                                                                                                                            | 139 |
| <i>Гнідець В.П., Григорчук К.Г., Баландюк Л.В.</i> Тектоно-седиментаційна система готерив-апту Причорноморського мегапрогину                                                                                                       | 145 |
| <i>Кирилюк В.П.</i> Морфопарагенетичні геолого-формаційні дослідження щитів давніх платформ: теорія та прикладне значення                                                                                                          | 149 |
| <i>Шлапінський В.Є., Павлюк М.І., Лазарук Я.Г., Савчак О.З., Тернавський М.М.</i> До питання про структурне положення нижньокрейдових відкладів у бачавсько-боржавському субпокриві Дуклянсько-Чорногорського покриву (Закарпаття) | 154 |

## МІНЕРАЛОГІЯ

|                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Антоненко Т.С., Снісар В.П., Калініченко О.А., Багмут М.М., Калініченко А.М., Овсієнко В.В.</i> Магнітні характеристики штучного магнетиту за даними термомагнітометрії та феромагнітного резонансу | 160 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Бельський В.М., Бондаренко С.М., Курило С.І., Сьомка В.О., Сукач В.В., Донський М.О.</i> Акцесорні і рудні мінерали в альбітах Партизанського родовища урану та їхня роль у процесах рудогенезису (Новоукраїнський масив, Український щит)                                             | 165 |
| <i>Бондаренко М.С., Кулик В.В., Камілова О.В.</i> Оцінка типу глинистих мінералів за допомогою комплексу методів радіоактивного каротажу                                                                                                                                                  | 169 |
| <i>Бондаренко С.М., Курило С.І., Сьомка В.О., Сукач В.В., Бельський В.М.</i> Каситерит рудопрояву Західний (Пержанське рудне поле) та проблеми його збагачення                                                                                                                            | 174 |
| <i>Висоцький О.Б., Гулько В.В., Ковтун О.В., Степанюк Л.М.</i> Анатомія кристалів циркону із кристалічних порід Новоукраїнського масиву                                                                                                                                                   | 179 |
| <i>Возняк Д.К.</i> Участь глибинних флюїдних потоків у формуванні родовищ Українського щита (прикладні аспекти)                                                                                                                                                                           | 182 |
| <i>Гнідець В.П., Григорчук К.Г., Кошіль Л.Б., Яковенко М.Б.</i> Літолого-мінералогічні передумови розвитку перспективних об'єктів у відкладах середнього девону Жовтотарсько-Тузлівської ділянки Переддобрудзького прогину                                                                | 185 |
| <i>Занкович Г.О., Наумко І.М., Вовк О.П.</i> Типоморфні особливості нерудних мінералів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах олігоцену кросненської зони Українських Карпат                                                                                                     | 190 |
| <i>Калініченко А.М., Снісар В.П., Багмут М.М., Антоненко Т.С., Калініченко О.А., Овсієнко В.В.</i> Вплив нагрівання на мартит за даними термомагнітометрії та феромагнітного резонансу                                                                                                    | 196 |
| <i>Кичань Н.В., Семененко В.П.</i> Мінеральні ресурси Місяця                                                                                                                                                                                                                              | 200 |
| <i>Красножина З.В., Шураєв І.М., Іноземцев Ю.І., Паршиєв О.О.</i> Тонке золото розсіпів Причорномор'я — індикатор глибинних скарбів надр України                                                                                                                                          | 204 |
| <i>Кульчицька Г.О., Черниш Д.С.</i> Закономірності утворення мінералів у земній корі з погляду академіка Володимира Вернадського                                                                                                                                                          | 208 |
| <i>Лупашко Т.М., Ільченко К.О., Мацюк С.С., Таращан А.М.</i> Спектроскопічні параметри циркону із кімберлітів Якутської алмазонасної провінції                                                                                                                                            | 213 |
| <i>Малоштан С.М., Покропивний А.В., Смоляр А.С., Куц В.А., Бархолєнко В.О., Гурін В.Г.</i> Надкритичний флюїдний синтез і структура нового кубічного вуглецевого цеоліту KFI з гібридною SP3/SP2                                                                                          | 218 |
| <i>Павлишин В.І., Чернієнко Н.М.</i> В.І. Вернадський і сучасна прикладна мінералогія                                                                                                                                                                                                     | 221 |
| <i>Покропивний А.В., Малоштан С.М., Смоляр А.С., Куц В.А., Кравец А.Ф., Товстолиткін А.І., Герасімов Ф.Ю., Чанк М., Діпмеєр В., Силенко П.М., Солонін Ю.М.</i> Надкритичний флюїдний синтез кубічного нітриду бору і пов'язаних нетрадиційних фаз BN із графітоподібних BN як прекурсорів | 231 |
| <i>Семененко В.П., Розко А.М., Шкурєнко К.О.</i> Кулястий графіт у залізних метеоритах і Fe, Ni-сплавах                                                                                                                                                                                   | 235 |
| <i>Снісар В.П., Калініченко А.М., Багмут М.М., Калініченко О.А., Антоненко Т.С., Овсієнко В.В.</i> Змінений магнетит і його ідентифікація в магнетитових кварцитах структурними і магнітними методами                                                                                     | 238 |

|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Снісар В.П., Калініченко О.А., Багмут М.М., Калініченко А.М., Антоненко Т.С., Овсієнко В.В.</i> Структурні зміни в магнетиті в умовах термічного окиснення за даними термомагнітометрії та феромагнітного резонансу | 242 |
| <i>Степанюк Л.М., Ковтун О.В., Гулько В.В.</i> Анатомія кристалів циркону — архів даних з геологічної історії формування вмісних кристалічних порід                                                                    | 246 |
| <i>Ширінбекова С.Н.</i> Морфологічні особливості продуктів корозії та вивітрювання Fe, Ni-металу метеоритів і залізних штучних об'єктів                                                                                | 250 |
| <i>Шкуренко К.О., Семененко В.П.</i> Високотемпературна хондра з неординарною оболонкою в метеориті Кримка                                                                                                             | 254 |
| <i>Ярошук Д.А., Павлишин В.І.</i> Методи вилучення літію з мінералів                                                                                                                                                   | 257 |

## ЕКОЛОГІЧНА ГЕОЛОГІЯ

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Жикаляк М.В.</i> Про ризики національної безпеки в сфері охорони довкілля та природних ресурсів України                                                                      | 261 |
| <i>Кошлякова Т.О.</i> Еколого-геохімічні особливості поширення мангану у підземних водах України                                                                                | 268 |
| <i>Кошлякова Т.О., Кураєва І.В.</i> Підземні води тріщинуватих кристалічних порід Українського щита: еколого-геохімічний аспект                                                 | 272 |
| <i>Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С.</i> Геохімічні аспекти фтору у водних джерелах Рахівського району Закарпатської області                                        | 277 |
| <i>Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С.</i> Рухомі форми фтору у ґрунтах заповідних зон України                                                                        | 281 |
| <i>Кураєва І.В., Кармазиненко С.П., Азімов О.Т.</i> Екологічні аспекти гідрогеохімічних досліджень фільтрату сміттєзвалищ                                                       | 285 |
| <i>Кураєва І.В., Сплодитель А.О., Кошлякова Т.О., Вовк К.В., Дерюгіна О.В.</i> Еколого-геохімічні дослідження біокосних систем лісостепової зони України                        | 291 |
| <i>Кухар М.В.</i> Фіторе mediaція як засіб очищення стічних вод від фтору                                                                                                       | 295 |
| <i>Наседкін Є.І., Довбиш С.М., Федосєєнков С.Г.</i> Особливості розподілу компонентного складу за вис. р. Дніпро в межах Запоріжжя протягом 2022 року                           | 300 |
| <i>Осокіна Н.П.</i> Сучасні проблеми екології України: вміст стійких хлорорганічних пестицидів у питній воді Києва                                                              | 305 |
| <i>Стеценко Б.Д., Саприкін В.Ю.</i> Моделювання впливу криворізького Північного гірничозбагачувального комбінату на довкілля в рамках наукового супроводу                       | 309 |
| <i>Філіпович В.Є.</i> Екологічні проблеми постмайнінгових територій і можливості їх виявлення за супутниковими даними (на прикладі розробки Іршанської ґрупи родовищ ільменіту) | 314 |

# ГЕОХІМІЯ

УДК 550.4:552.53+550.8(560)

## ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ РОЗСОЛІВ ФЛЮЇДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ГАЛІТІ В КОНТЕКСТІ РОЗВИТКУ ПРИКЛАДНИХ НАПРЯМІВ ГЕОЛОГІЇ

*Галамай А.Р.<sup>1</sup>, Karakaya М.Ç.<sup>2</sup>, Сидор Д.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна,  
galamaytolik@ukr.net

<sup>2</sup> Department of Geological Engineering, Engineering and Natural Sciences Faculty,  
Konya Technical University, Konya, Türkiye, mckarakaya@ktun.edu.tr

## CHEMICAL COMPOSITION STUDY OF FLUID INCLUSIONS BRINES IN HALT IN THE CONTEXT OF THE DEVELOPMENT OF GEOLOGY APPLIED AREAS

*Galamay A.R.<sup>1</sup>, Karakaya M.Ç.<sup>2</sup>, Sydor D.V.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine,  
Lviv, Ukraine, galamaytolik@ukr.net

<sup>2</sup> Department of Geological Engineering, Engineering and Natural Sciences Faculty,  
Konya Technical University, Konya, Türkiye, mckarakaya@ktun.edu.tr

Determining the influence of seawater in continental salt basins and continental waters in sea basins to physical and chemical processes is of great interest in the applied aspect, as the obtained data can be used to search for natural resources associated with evaporites. The study of the chemical composition of primary inclusions brines in halite of Katrandetepe Messinian formation (Türkiye) established its continental-marine genesis. The ions content in sedimentation brines and the brines concentration indicate that there is no prospect of detecting potassium mineralization in the studied area and that glauberite strata are widely distributed.

Соленাগромадження у давніх солеродних басейнах за палеогеографічними умовами є відмінним від сучасного. Через це питання водно-солевого балансу цих басейнів залишається одним із дискусійних питань соляної геології [1—4]. Вважають, що за незначним винятком давні соленосні товщі тісно пов'язані із морськими відкладами, однак у низці випадків відмінності між морськими і континентальними мінеральними парагенезисами галогенних товщ досить умовні, що викликає загальну

недооцінку ролі древнього континентального соленагромадження і суттєвого впливу вод континенту на формування морських евапоритів.

Визначення впливу морських вод у континентальних солеродних басейнах і континентальних вод у морських басейнах на фізико-хімічні процеси становить значний інтерес у прикладному аспекті, оскільки отримані дані можуть бути використані для пошуку корисних копалин, пов'язаних із евапоритами, склад яких контролюється хімічним типом океанічної води, складом розсолів континентальних басейнів і локальними чинниками.

Геохімічні показники, які використовують для ідентифікації морських і неморських евапоритів, як-от мікроелементи (наприклад, вміст Br і Rb у хлоридних мінералах — галіті, сильвіні, карналіті), ізотопні співвідношення  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{87}\text{Sr}$  у сульфатних солях,  $\delta^{37}\text{Cl}$  і  $\delta^{11}\text{B}$  в хлоридах, можуть вводити в оману під час розрізнення морських і неморських евапоритів, оскільки висновки, отримані за цими показниками, є неоднозначними через перекриття діапазонів їхніх значень у солях різного генезису. З-поміж геохімічних результатів вивчення галогенних формацій лише за даними хімічного складу розсолів первинних флюїдних включень у галіті можна отримати найдостовірнішу інформацію щодо трактування походження евапоритів із установленням вкладу континентальних вод у морський галогенез чи морських у континентальний.

Однією із галогенних формацій із дискусійним генезисом є месінська формація Катрандедетепе, поширена у Центральній Анатолії, Туреччина. З-поміж карбонатів і хлоридів у формації представлені гіпс / ангідрит, глауберит, галіт, магнезит. На сучасному етапі на цій території відбувається континентальний галогенез содового типу, содово-сульфатного підтипу. Для досліджень ми відібрали 14 зразків галіту месінських відкладів із трьох свердловин у південно-східній частині басейну Конья — Ереслі-Улукішла суббасейну (рис. 1). Хімічний склад розсолів включень у галіті цієї формації досліджено ультрамікрохімічним методом [6], який за хорошою відтворюваністю результатів вимірювань, можливістю мікроаналізу розсолів об'ємом до 0,00006 мм<sup>3</sup> вважається передовим серед інших методів визначення кількісного хімічного складу розсолів включень у солях.

Установлено, що концентрація  $[\text{Ca}^{2+}]$  у седиментаційних розсолах суббасейну Ереслі-Улукішла менша за 0,5 г/л;  $[\text{K}^{+}]$  — 0,9—2,35 г/л, а в деякі періоди була нижчою за 0,5 г/л;  $[\text{Mg}^{2+}]$  — 6,1—14,0 г/л;  $[\text{SO}_4^{2-}]$  — 4,5—18,2,  $[\text{Na}^{+}]$  — 96,6—116,4 г/л. Отже, розсоли басейну, як і месінські морські розсоли, належать до сульфатного типу сульфатно-магнієвого підтипу, співвідношення  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  у них коливається від 0,80 до 0,97, що свідчить на



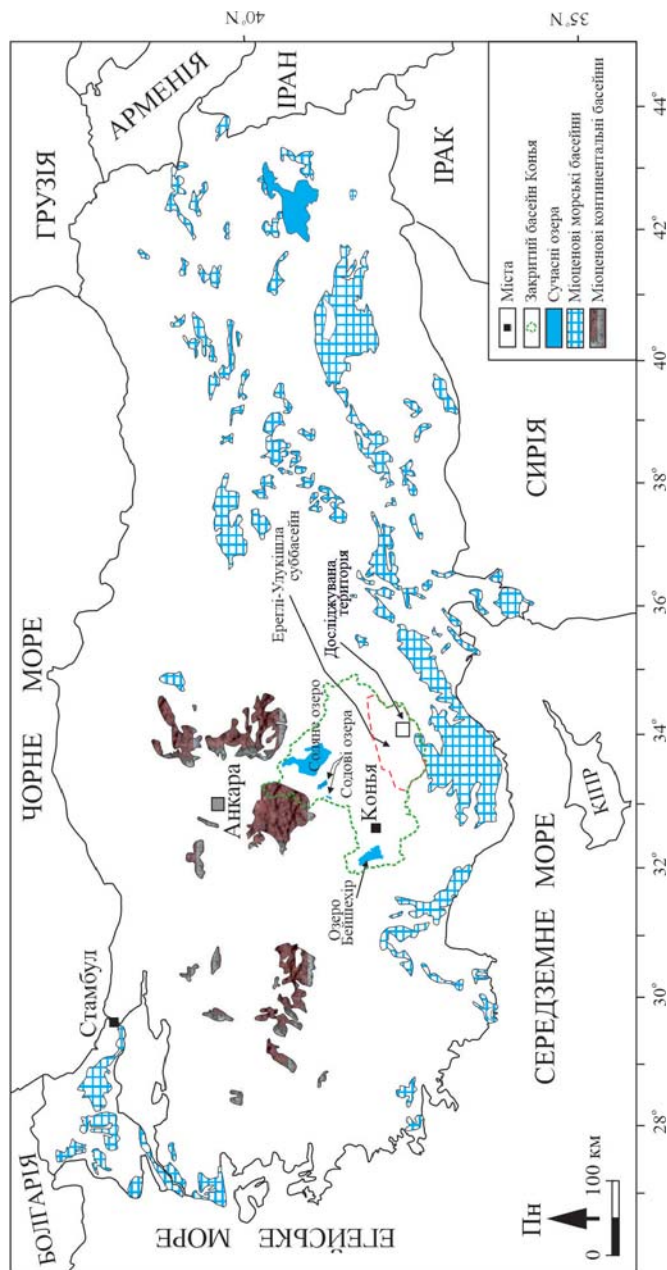


Рис. 1. Розташування суббасейну Ереґлі-Улукішла відносно морських і континентальних басейнів міоцену Туреччини [5]

користь їхнього континентально-морського походження. Раніше отримані дані ізотопних досліджень (Sr, S, O, Cl, B) також вказують на можливі морські трансгресії на досліджувану територію [3, 7, 8]. У порівнянні із Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> морськими розсолами стадії осадження галіту у розсолах досліджуваного суббасейну дещо вищою є концентрація [Na<sup>+</sup>] та нижчою — [K<sup>+</sup>]. Виходячи із даних щодо концентрації [Mg<sup>2+</sup>] і [K<sup>+</sup>], згущення розсолів упродовж соленагромадження змінювалось удвічі. Концентрація [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] коливається у ширшому діапазоні, ніж інших іонів. Іноді, як і концентрація [Mg<sup>2+</sup>], вона досягала значень, характерних для морських розсолів початку осадження галіту. Очевидно, різке зниження концентрації [K<sup>+</sup>] на певних етапах розвитку суббасейну було пов'язано із взаємодією розсолів з органічною речовиною та глиною материкового походження, що потрапляла у нього з вітром і материковим стоком. Згідно з отриманими нами даними мікроскопічного вивчення зразків і XRD аналізу, вилучення зі складу розсолів сульфат-іону спричинялось утворенням глаубериту унаслідок надходження континентальних вод, збагачених на Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Цей неодноразово поновлюваний фізико-хімічний процес відбувався у періоди призупинення осадження галіту. Подальша кристалізація галіту починалась уже за зниженої концентрації цього іону у розсолах.

**Висновки.** Завдяки вивченню хімічного складу розсолів первинних включень у галіті месінської формації Катрандедетепе (Туреччина) встановлено континентально-морський її генезис, де дія континентального джерела солей призводила до суттєвих змін у співвідношенні іонів у розсолах унаслідок конседиментаційних фізико-хімічних процесів. Концентрація седиментаційних розсолів і вміст калію у них були низькими, що свідчить про відсутність перспективи виявлення калійної мінералізації на досліджуваній території. Неодноразове значне підвищення вмісту сульфат-іону у розсолах суббасейну Ереслі-Улукішла на певних етапах його розвитку з подальшим різким зниженням у періоди призупинення осадження галіту свідчить на користь широкого розповсюдження глауберитових товщ на досліджуваній території.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Meng F.W., Galamay A.R., Ni P., Yang C.H., Li Y.P., Zhuo Q.G. The major composition of a middle-late Eocene salt lake in the Yunying depression of Jiangnan Basin of Middle China based on analyses of fluid inclusions in halite. *Journal of Asia Earth Science*. 2014. 85. P. 97—105.
2. Song C., Zeng Y., Yan M., Fang X., Feng Y., Pan J., Liu X., Meng Q., Hu C., Zhong S. Sedimentary conditions of evaporites in the late jurassic xiali formation, qiangtang basin: Evidence from geochemistry records. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*. 2017. 91(1). P. 156—174.

3. Ercan H.Ü., Karakaya M.Ç., Bozdağ A., Karakaya N., Delikan A. Origin and evolution of halite based on stable isotopes ( $\delta^{37}\text{Cl}$ ,  $\delta^{81}\text{Br}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$  and  $\delta^7\text{Li}$ ) and trace elements in Tuz Gölü Basin, Turkey. *Applied Geochemistry*. 2019. 105. P. 17—30. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.008>

4. Andeskie A.S., Benison K.C. Using sedimentology to address the marine or continental origin of the Permian Hutchinson Salt Member of Kansas. *Sedimentology*. 2019. P. 1–15. <https://doi.org/10.1111/sed.12665>.

5. Galamay A.R., Karakaya M.Ç., Bukowski K., Karakaya N., Jaremchuk S.V. Geochemistry of Brine and Paleoclimate Reconstruction during Sedimentation of Messinian Salt in the Tuz Gölü Basin (Türkiye): Insights from the Study of Fluid Inclusions. *Minerals*. 2023. 13 (2), 171. <https://doi.org/10.3390/min13020171>

6. Петриченко О.Й. Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід. Київ: Наук. думка, 1973. 91 с.

7. Palmer M.R., Helvacı C., Fallick A. Sulphur, sulphate oxygen and strontium isotope composition of Cenozoic Turkish evaporites. *Chem. Geol.* 2004. 209. P. 341—356.

8. Karakaya M.Ç., Bozdağ A., Ercan H.Ü., Karakaya N. The origin of Miocene evaporites in the Tuz Gölü basin (Central Anatolia, Turkey): Implications from strontium, sulfur and oxygen isotopic compositions of the Ca-Sulfate minerals. *Applied Geochemistry*. 2020. 120. P. 1—14. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104682>

УДК 550.4

## ДЕСОРБЦІЯ ФТОРУ ОСАДОВИМИ ПОРОДАМИ ЗАКАРПАТТЯ

**Жовинський Е.Я.<sup>1</sup>, Крюченко Н.О.<sup>1</sup>, Папарига П.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, [nataliya.kryuchenko@gmail.com](mailto:nataliya.kryuchenko@gmail.com)

<sup>2</sup> Карпатський біосферний заповідник Міністерство енергетики та захисту  
довкілля України, м. Рахів, Україна, [paparyga.ps@ukr.net](mailto:paparyga.ps@ukr.net)

## FLUORINE DESORPTION BY SEDIMENTARY ROCKS OF THE TRANSCARPATIA

**Zhovinsky E.Ya.<sup>1</sup>, Kryuchenko N.O.<sup>1</sup>, Paparyga P.S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [nataliya.kryuchenko@gmail.com](mailto:nataliya.kryuchenko@gmail.com)

<sup>2</sup> Carpathian Biosphere Reserve Ministry of Energy and Environmental Protection  
of Ukraine, Rakhiv, Ukraine, [paparyga.ps@ukr.net](mailto:paparyga.ps@ukr.net)

Experimental studies have been carried out on the desorption of fluorine by the main types of sedimentary rocks of Transcarpathia — sandstones, marls, limestones

from the Chornogirsk and Marmarosh zones of the Carpathian Biosphere Reserve. Analytical studies have shown that the clayey limestones of the Chornogirsk zone accumulate the largest amount of fluorine — 0,079—0,082%, while the marl of the Marmarosh zone — 0,035—0,027%. The smallest amount of fluorine was recorded in sandstone — 0,002—0,004%. According to the kinetic curves of the fluorine content in water extracts, equilibrium with the solid phase was established: sandstone, limestone — after 3 hours, marl — after 8,5 hours.

Дослідження умов міграції фтору у природних системах має велике теоретичне та практичне значення. В останні роки спостерігаємо появу багатьох робіт, що свідчать про важливість фізико-хімічного підходу до вирішення геохімічних проблем.

Геохімічна поведінка фтору у природній системі визначена численною групою внутрішніх і зовнішніх факторів. Особливу роль відіграють процеси розчинення, адсорбції, десорбції та комплексоутворення. Наші дослідження стосуються процесів десорбції фтору осадовими породами Закарпаття — Чорногірського та Мармароського масивів.

У геологічній будові Чорногірського масиву беруть участь утворення чотирьох тектонічних зон: Чорногірської, Дуклянської, Поркулецької та Буркутської [1]. Вони представлені флішовими утвореннями з переважанням пісковиків. Зрідка трапляються брекчії, складені уламками юрських і нижньокрейдових вапняків.

Частина Мармароського масиву розміщена на північному мегасхилі Рахівських гір. Тут трапляються флішові карбонатно-теригенні відклади нижньої крейди, вулканіти основного складу і карбонатні породи верхньої юри, метаморфічні породи фундаменту (верхньопротерозойські сланці та гнейси, венд-кембрійські сланці і кварцито-сланці) та карбонатно-теригенні породи (конгломерати і конгломерато-брекчії, пісковики, алевроліти, вапняки та аргіліти верхнього палеозою, триасу і юри) [2].

Характерною рисою схилових фацій осадових відкладів є тісний просторовий зв'язок із корінними породами, що пояснюється гіпергенним перерозподілом речовини. Глинисті мінерали крейдових і палеогенових відкладів Чорногірського масиву представлені групою гідролюд із незначними домішками тонкодисперсного кварцу, хлориту і монтморилоніту. У процесі вивітрювання алевролітова складова флішевих відкладів (зерна кварцу, плагіоклазу, калієвих польових шпатів, лусочки мусковіту, хлориту і біотиту) піддається гідролізу з подальшим аутиген-

ним мінералоутворенням. Склад глинистих мінералів значною мірою залежить від складу корінних порід за відносного збільшення частки аморфних речовин, переважно тонкодисперсного кварцу і гідратів окису феруму і алюмінію.

Аналогічний характер вторинного мінералоутворення спостерігається і в елювіально-делювіальних відкладах на кристалічних породах Мармароської зони. У верхній частині кори вивітрювання, на андезитах, широко поширені мінерали каолінітової групи в асоціації з гідроксидами феруму, мангану, силіцію, і тільки з глибиною (потужні кори вивітрювання) істотну роль починають відігравати мінерали монтморилонітової групи.

Основна маса осадових порід складається з  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що входять до складу найпоширеніших первинних і вторинних мінералів. У піщаних породах серед оксидів переважає кремнезем, вміст якого сягає 95—97 %; у суглинистих та глинистих породах кількість  $\text{SiO}_2$  знижується до 50—70 %, а вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  зростає відповідно до 10—20 % та 4—7 %. Вміст  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_2\text{O}$  у піщаних породах невеликий, сумарно не перевищує 1—2 %, у суглинистих та глинистих породах вміст кожного з оксидів 1—3 %.

З експериментальних даних встановлено, що перехід фтору в природний розчин зумовлений процесом десорбції, інтенсивність якого залежить від фізико-хімічних умов середовища. Установлено, що у випадку десорбції фтору розчинами солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  і  $\text{CaCO}_3$  збільшення солей натрію в розчині сприяє міграції фтору, а  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{MgSO}_4$  надають переважну дію. Найінтенсивніша міграція відбувається під впливом содових вод, що містять розчинені солі  $\text{NaHCO}_3$  [3]. Надходження фтору в розчин зумовлено, з одного боку, процесом десорбції, з іншого — розчинністю фторвмісних породоутворювальних і акцесорних мінералів [4].

Для експериментальних досліджень із десорбції фтору було відібрано основні типи осадових порід: пісковики, алевроліти, мергелі, аргіліти, вапняки з Чорногорської та Мармароської зон Карпатського біосферного заповідника.

Аналітичні дослідження показали, що глинисті вапняки Чорногорської зони акумулюють найбільше фтору — 0,079—0,082 %, тоді як мергель Мармароської зони — 0,035 0,027 %. Найменшу кількість фтору зафіксовано у пісковіку — 0,002—0,004 % (табл. 1).

**Таблиця 1. Середній вміст фтору в осадових породах  
Чорногорської та Мармароської зон**

| Місце відбору проб | Тип осадових порід              | F, %   |
|--------------------|---------------------------------|--------|
| Чорногірська зона  | Вапняк пухкий                   | 0,0021 |
|                    | Вапняк глинистий                | 0,079  |
|                    | Те саме                         | 0,082  |
|                    | Аргіліт з прошарками вапняків   | 0,035  |
| Мармароська зона   | Алевроліт з прошарками аргіліту | 0,029  |
|                    | Мергель                         | 0,035  |
| Мармароська зона   | Мергель                         | 0,027  |
|                    | Пісковик дрібнозернистий        | 0,004  |
|                    | Пісковик різнозернистий         | 0,002  |
|                    | Пісковик із гравієм             | 0,002  |
|                    | Пісковик тонкозернистий         | 0,003  |
|                    | Пісковик глинистий              | 0,007  |

Досліди з десорбції фтору із вапняку, пісковика та мергелю здійснено таким чином: проби вагою 0,5 і 1,0 г поміщали у поліетиленові стаканчики ємністю 50 дм<sup>3</sup> і заливали кожен 10 дм<sup>3</sup> дистильованої води. Оскільки нас цікавила можливість максимальної десорбції фтору породами, експеримент виконано з подрібненими зразками (розмір зерен до 0,01—0,001 мм). За постійного перемішування проби на магнітній мішалці через кожні 30 хв. протягом 8 годин визначали активність фтору у розчині за допомогою іон-селективного електрода EF-VI. Проби перед визначенням не фільтрували та аналізували без буферного розчину.

Перший дослід виконано з метою визначення часу встановлення рівноваги розчин — тверде тіло, де об'єктами досліджень слугували пісковик Мармароської зони і вапняк Чорногірської зони (рис. 1).

Протягом перших 10—30 хв. у розчин десорбується максимальна кількість фтору — до 1,4—1,6 мг/дм<sup>3</sup>, потім поступово зменшується до 0,8 мг/дм<sup>3</sup> для пісковика і 0,65 мг/дм<sup>3</sup> для вапняку. Максимальна десорбція в перші 10—30 хв. пояснюється переходом фтору з тонкопилюватої частини породи. Рівновага в системі розчин — тверде тіло наставала через 90 хвилин для вапняку і через 120 хвилин для пісковика.

Досліди із мергелем Мармароської зони показали інший тип кінетичної кривої (рис. 2).

У перші 30—100 хв. вміст фтору в розчині різко падає (від 1 до 0,7 мг/дм<sup>3</sup>), після чого поступово зростає та через 450 хвилин стає 0,9 мг/дм<sup>3</sup>,

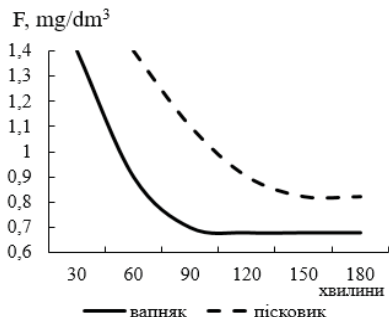


**Рис. 1.** Кінетичні криві вмісту фтору у водних витяжках пісковика Мармароської зони та вапняку Чорногірської зони

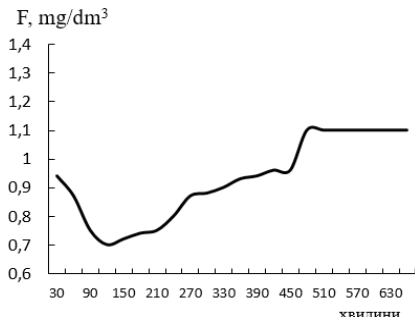


**Рис. 2.** Кінетична крива вмісту фтору у водній витяжці мергелю Мармароської зони

потім ми спостерігаємо різкий стрибок до 1,18 мг/дм<sup>3</sup> і через 510 хв. вміст фтору в розчині стабілізується.

Величина десорбції фтору залежить від первинного вмісту у породі, типу породи та складу контактуючого розчину [4, 5].

**Висновки.** Виконані експериментальні дослідження з десорбції фтору основними типами осадових порід Закарпаття (пісковики, мергелі, вапняки з Чорногорської та Мармароської зон Карпатського біосферного заповідника) показали, що глинисті вапняки Чорногорської зони акумулюють найбільше фтору — 0,079—0,082 %, тоді як мергель Мармароської зони — лише 0,035—0,027 %. Найменша кількість фтору зафіксована у пісковіку — 0,002—0,004 %. За кінетичними кривими вмісту фтору у водних витяжках встановлено рівновагу з твердою фазою: пісковіку та вапняку — через 3 години, мергелю — через 8,5 годин.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Мицьків Б.В., Пукач Б.Д., Воробканич В.М. Державна геологічна карта України м-бу 1 : 200 000, аркуші М-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вішеу-Де-Сус), Карпатська серія. Пояснювальна записка. Київ: УкрДГРІ, 2009. 188 с.
2. Гордиенко В.В., Гордиенко И.В., Завгородняя О.В. Украинские Карпаты (геофизика, глубинные процессы). Киев: Логос, 2011. 129 с.
3. Jolly W.L. Modern Inorganic Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1991. 655 p.
4. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия фтора. Киев: Наук. думка, 1987. 156 с.
5. Guidry MW, Mackenzie FT. Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution Rates. *Geochim Cosmochim Acta*. 2003, 67: 2949—2963.

## **РОЗВИТОК ПРИКЛАДНОЇ ГЕОХІМІЇ ТА ЇЇ НАПРЯМІВ**

***Жовинський Е.Я.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, zhovinsky@ukr.net

## **DEVELOPMENT OF APPLIED GEOCHEMISTRY AND ITS DIRECTIONS**

***Zhovynskyi E. Ya.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, zhovinsky@ukr.net

The development of applied geochemistry and its directions is analyzed. The achievements of Ukrainian and foreign scientists are characterized. Modern problems of applied geochemistry are singled out. It is emphasized that exploratory and environmental geochemistry use unified analytical methods and technologies for determining the content of chemical elements in environmental objects, which becomes the basis of multi-purpose ecological and geochemical maps. Thanks to this, we are able to determine the nature of the detected geochemical anomalies and use them for local mineral predictions or detection of ecologically dangerous areas.

Прикладна геохімія — це напрям геохімії, який за допомогою комплексу геохімічних методів вивчає закономірності розподілу хімічних елементів в об'єктах довкілля, дає оцінку предметам, процесам та явищам, що є об'єктами практичної діяльності людини або впливають на цю діяльність і на умови існування людини в біосфері.

Наукові основи прикладної геохімії закладено у працях українських та іноземних вчених: В. Вернадського, О. Ферсмана, В.-М. Гольдшмідта, Ф.-У. Кларка, Х.Е. Хокса, Дж.С. Уэбба, О. Виноградова, О. Перельмана, Л. Овчинникова, Ю. Саєта та інших [1, 2].

Прикладна геохімія історично пов'язана з першими дослідженнями з видобутку корисних копалин. Активна експлуатація сировинних мінеральних ресурсів на початку ХХ ст. сприяла розвитку геохімічних досліджень прикладного напрямку. "Застосування законів і висновків геохімії до проблем практичного характеру змусило виділити цілу область геохімічних дисциплін — прикладну геохімію" [3].

Проблеми прикладної геохімії об'єднують широке коло напрямів, серед яких особливий розвиток отримали на початку 1950-х рр. пошукова геохімія, а починаючи з 1970-х рр. — екологічна геохімія. У цей період



одними з перших в Україні проблеми прикладної геохімії почали вивчати Б. Міцкевич, Е. Соботович, Е. Жовинський, А. Травлеєв, В. Суярко, А. Самчук, О. Адаменко та інші. Як основний напрям пошукової геохімії була створена школа пошукової та екологічної геохімії, розвиток якої продовжують І. Кураєва, Н. Крюченко та значна група молодих фахівців.

Бурхливий розвиток пошукової геохімії в Україні в 1950-х рр. і різкий спад на початку 1990-х рр. пояснюється відкриттям на той час родовищ, що виходять на земну поверхню, а також зі значним антропогенним навантаженням [4]. Тому в умовах переходу до пошуків родовищ корисних копалин, що залягають на значній глибині, потрібно було розробити нові, економічніші та ефективніші методи. Розробка геохімічних методів пошуків корисних копалин і з'ясування умов їх застосування в Україні базується на результатах ландшафтно-геохімічних досліджень, а також на фізико-хімічних параметрах, отриманих за допомогою термодинамічного аналізу, експериментальних досліджень і математичного моделювання. Роботи з геохімії окремих елементів із використанням принципово нових фізико-хімічних методів дослідження дали змогу розробити принципово нові літохімічні, гідрохімічні, біогеохімічні та атмохімічні методи пошуків корисних копалин, трасування зон тектонічних порушень і вирішення інших геологічних завдань. Уперше у ході розробки геохімічних методів пошуків був використаний термодинамічний аналіз умов рівноваги системи розчин — порода, що дає змогу визначати спрямування природних процесів, виконувати розбракування рудних та техногенних аномалій і вдосконалювати геохімічні методи пошуків. Особливого значення набула розроблена концепція визначення кількісного зв'язку інтегрального вмісту хімічних елементів загальної площі вторинного сольового ореолу з його інтегральним вмістом на поверхні рудного тіла глибокого залягання, що відкриває нові можливості локального прогнозування та пошуків.

За короткий час були вивчені закономірності розподілу хімічних елементів та їхніх сполук в об'єктах навколишнього середовища (грунти, води, донні осади, сніг) в умовах міських агломерацій. Аналогічні дослідження виконано для агроландшафтів різних природних зон України: визначено фонові та аномальні концентрації ряду хімічних елементів у різних ландшафтно-геохімічних зонах України. Детальні дослідження виконано на території Карпатського біосферного заповідника. Вони є прикладом комплексних еколого-геохімічних досліджень із визначення фонового та аномального вмісту хімічних елементів в об'єктах довкілля різних гірських ландшафтів, виявлення особливос-

тей рудних і техногенних аномалій, та літо-, біогеохімічних індикаторів техногенного забруднення [5].

Акумуляція досягнень актуальних напрямів розвитку екологічної геохімії — геохімії ландшафтів, геохімії ґрунтів, екологічної гідрогеохімії, біогеохімії, фізико-хімічного моделювання геохімічних процесів — забезпечує комплексний підхід до вивчення довкілля. Виявлені закономірності розподілу хімічних елементів в об'єктах довкілля та умов їх міграції та концентрації, а також результати експериментальних робіт із визначення сорбції та десорбції речовин середовища депонування, уможливили не тільки виявлення території екологічної небезпеки, але й напрацювання рекомендації щодо їх ліквідації.

Для з'ясування закономірностей міграції політантів в об'єктах навколишнього середовища особливу увагу треба приділяти дослідженню формоутворення хімічних сполук у ґрунтах. Визначення форм знаходження надзвичайно важливе для дослідження біогеохімічних процесів трансформації сполук у біокосних системах. Виконано значний об'єм експериментальних та аналітичних робіт з визначення впливу фізико-хімічних властивостей ґрунтовопоглинальних комплексів, комплексоутворення та сорбції мобільних форм мікроелементів. Завдяки цьому розроблено молекулярно-колоїдну модель утворення мобільних форм токсичних елементів у ґрунтах, яка успішно використовується у еколого-геохімічних дослідженнях техногенно порушених і умовно чистих територій.

Пошукова та екологічна геохімія використовують єдині аналітичні методи та технології визначення вмісту хімічних елементів в об'єктах довкілля і міграції мікроелементів у трофічному ланцюгу, що стає основою складання багатоцільових еколого-геохімічних карт. Такі карти дають змогу визначати природу виявлених геохімічних аномалій і використовувати їх для локального прогнозування корисних копалин або виявлення територій екологічної небезпеки. Моно- та поліелементні геохімічні карти стають основою для виділення геохімічних провінцій, що характеризуються перевагою вмісту певних хімічних елементів та недостатністю інших. Таким прикладом може бути фтороносна провінція на території Подільського Придністров'я, де кристалічні породи фундаменту та породи осадових відкладів характеризуються наявністю родовищ і рудопроявів флюориту та підвищеним вмістом фтору. Визначення умов накопичення ряду хімічних елементів рослинністю дали змогу за коефіцієнтами біологічного накопичення побудувати відповідні карти та здійснити біогеохімічне районування території України. Доведена ефективність еко-

лого-геохімічних карт за рухомими формами хімічних елементів для вирішення прикладних завдань — виявлення зон тектонічних порушень, територій, перспективних на пошуки корисних копалин, виявлення територій умовно чистих для вирощування екологічно чистої продукції та небезпечних для проживання людини. Такі карти допомогли виявляти локальні території з аномальним вмістом токсичних елементів і сполук, що викликають ендемічні захворювання населення [5].

Особливого значення набули дослідження ізотопної геохімії та радіогеохронології щодо визначення абсолютного віку порід кристалічного фундаменту, хроностратиграфії докембрію, для побудови стратиграфічних схем і державних геологічних карт різного масштабу.

Після Чорнобильської катастрофи одержала розвиток геохімія техногенезу: було організовано дослідження наслідків радіоактивного забруднення об'єктів довкілля на значних територіях і вирішення проблеми утилізації небезпечних відходів.

Нині у зв'язку з розвитком нових аналітичних методів вивчення речовини прикладна геохімія поєднує великий комплекс наукових напрямів: геохімічні методи прогнозу, пошуків, розвідки та видобутку рудних та нерудних корисних копалин; процеси збагачення та комплексного використання руд; вивчення особливостей та оцінка ступеня забруднення об'єктів довкілля; завдання токсикології та епідеміології (медичної геохімії); геохімічне картування як основа пошукової та екологічної геохімії; еколого-геохімічна оцінка сільськогосподарських земель і продукції; еколого-геохімічні дослідження міських агломерацій; геохімічні методи ремедіації забруднених територій, інженерної геохімії; радіоізотопної геохімії та радіогеохронології; геохімії техногенезу; математичного та комп'ютерного моделювання.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Янин Е.П. Прикладная геохимия (содержание, основное направления, терминологические проблемы). *Проблемы окружающей среды и природных ресурсов*. 2009. № 10. С. 103—119.
2. Хокс Х.Е., Уэбб Дж.С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений: Москва: Мир, 1964. 487 с.
3. Ферсман А.Е. Геохимия. Ленинград: Госхимтехиздат, 1933. 328 с.
4. Пономаренко О.Н., Жовинський Е.Я., Степанюк Л.М., Загнітко В.М., Кураєва І.В. Геохімія в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семченка Національної академії наук України. *Мінерал. журн.* 2018. 40, № 4. С. 5—13.
5. Жовинський Е.Я., Кураєва І.В., Самчук А.І. Основні напрямки розвитку пошукової та екологічної геохімії. *Мінерал. журн.* 2008. 30, № 3. С. 71—80.

## **ЩОДО ВІКУ ТИВРІВСЬКОЇ ТОВЩІ ДНІСТРОВСЬКО-БУЗЬКОГО МЕГАБЛОКУ**

***Лісна І.М., Сьомка Л.В., Гулько В.В., Коваленко О.О.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, lesirmich@ukr.net

## **REGARDING THE AGE OF TYVRIVSKA STRATUMDNIESTER-BUZKA MEGABLOCK**

***Lisna I.M., Somka L.V., Gulko V.V., Kovalenko O.O.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, lesirmich@ukr.net

It is assumed that there was a granulite-basite layer in the early Archaean, the global distribution of which still affects the composition of the existing meta — ultrabasites, in this case all Pobuzhya crystal schists, transformed to varying degrees, can be attributed to the Paleoproterozoic Tyvriv stratum. In this case, the discrepancy in the isotopic age of the Tyvriv strata in the Middle and Upper Pobuzhya is the result of a more pronounced two-billion-year-old granulite metamorphism in the Upper Pobuzhya (Podilsky block), as a result of which metamorphogenic zircons were formed in the metabasites, and synpetro-genic zircons were formed in the dykes.

Вступ. У Дністровсько-Бузькому мегаблоці УЩ метаморфічні породи представлені дністровсько-бузькою серією з товщами: тиврівською, гніванською, павлівською, зеленолевадівською і березнинською, які в хроностратиграфічній схемі Українського щита (УЩ) [1] віднесені до палеоархею. У зв'язку із специфікою геологічної будови (широким розвитком ультраметаморфічних комплексів) метаморфічні породи цих товщ знаходяться у вигляді скіалітів (ксенолітів) різних розмірів серед гранітоїдів. Уявлення про геологічну будову території склалися від перших робіт В.І. Лучицького, Н.І. Безбородько, М.І. Івантішина, Ю.І. Половінкіної, Н.П. Семененко, І.С. Усенка, В.П. Костюка, В.М. Венедиктова, Р.І. Сіроштана, О.І. Слензака, Н.П. Щербака, І.Б. Щербакова, Е.Б. Наливкіної, Є.М. Лазько, В.А. Рябенко, В.П. Кирилюка та багатьох інших, результати яких досі не втратили свого значення. Усі дослідники завжди наголошували, що специфічність докембрійського гранітоутворення полягає у парагенетичному зв'язку більшості гранітоїдів і метаморфічних товщ. Так, метаморфічні породи березнинської

товщі, розвинуті переважно у північній частині Дністровсько-Бузького мегаблоку (у Бердичівському блоці), представлені гранат-біотитовими, гранат-біотит-кордієритовими гнейсами, гіперстеновими кристалосланцями, які трапляються у вигляді ксенолітів серед гранат-біотитових гранітоїдів бердичівського комплексу. Метаморфічні породи тиврівської товщі, які є основою розрізу дністровсько-бузької серії, представлені двопіроксеновими, двопіроксен-роговообманковими кристалосланцями та гнейсами тиврівської товщі, які у вигляді ксенолітів наявні серед чарнокітоїдів. Геохронологічні дані не підтверджують палеоархейський вік метаморфічних порід березнинської (кінцигітова формація) і тиврівської товщ (кальцифір-кристалосланцева формація) і гранітоїдів, розвинутих по них у Подільському блоці [2, 3]. Уран-свинцевий і самарій-неодимовий вік цих порід палеопротерозойський — 2100—2400 млн рр. Водночас у Гайворонському блоці Середнього Побужжя в кар'єрах Одеський і Казачий Яр (Бандурівський виступ) виходять на поверхню чарнокітоїди (ендербіто-гнейси), в яких уран-свинцевий вік цирконів (ядерних частин), досягає 3650 млн рр. і більше, а самарій-неодимовий вік — близько 3900 млн рр. [4]. Вважається, що ці архейські гранітоїди утворились також по породах тиврівської товщі. І завдяки цим даним в Хроностратиграфічній схемі тиврівська товща розташована на відмітці 3650 млн рр. Тобто тиврівська товща в Подільському блоці палеопротерозойська (за ізотопними даними), в Гайворонському — палеоархейська. Мета роботи — спробувати вирішити цю невідповідність.

Історія утворення тиврівської товщі. Уперше піроксенвмісні метаморфічні породи Дністровсько-Бузького мегаблоку виділили В.П. Кирилюк і Г.М. Яценко в самостійний підрозділ як кальцифір-кристалосланцеву формацію. Пізніше їй як стратиграфічному підрозділу було надано назву — тиврівська світа. Надалі подібні породи, що містять піроксени, були виявлені на всій території від Верхнього до Середнього Побужжя, і для них у хроностратиграфічній схемі УЩ (2003) ухвалено назву тиврівська товща [5]. Щодо обсягу тиврівської товщі існують різні погляди. Одні науковці включають у тиврівську товщу лише основні і ультраосновні кристалічні сланці. Кислі та середні її члени — чарнокітоїди, зазвичай розглядають як пізніші щодо них [6]. Інші вчені вважають, що тиврівська товща представлена гіперстеновими гнейсами, які майже ізохімічно перетворились у чарнокітоїди, і кристалосланцями. Ці породи утворюють ендербіто-гнейсову формацію, стратиграфічним

аналогом якої є тиврівська товща [7]. Стосовно розвитку основного та ультраосновного магматизму на ранніх етапах еволюції архейської кори є багато теорій, детально розглянутих у роботі [8]. Традиційний підхід припускає [9], що нижньоархейські мафіти та ультрамафіти були розвинені в основі кратонів, утворюючи грануліт-базитовий шар. Зараз еродовані виступи суперкrustальних порід грануліт-базитового шару представлені породами метабазит-чарнокітової серії.

Отримані результати і обговорення. Вивчення цирконів у породах тиврівської товщі, представлених ксенолітами серед чарнокітоїдів, показало, що практично для всіх ксенолітів метабазитового складу (двопіроксенових, двопіроксен-роговообманкових кристалосланців) характерний однаковий циркон, представлений ізометричними округлими кристалами з рівномірним світло-рожевим забарвленням, прозорий, однорідний, із сильним блиском, названий "дорогоцінним". Вік цього циркону також однаковий 2,0—1,9 млрд рр. [10]. За хімічним складом вони належать до толеїтових базальтів. За розподілом РЗЕ близькі до толеїтових базальтів  $ТН_1$ , які за К. Конді [11] є звичайною вулканічною породою, що у більшості зеленокам'яних областей становить 50—80 % розрізу. Такі циркони характерні для двопіроксенових кристалосланців багатьох інших грануліто-гнейсових регіонів (Анабару, Алдану, Шаріжалгау) і розглядаються як метаморфогенні циркони, характерні для РТ-умов гранулітової фації. Приймаючи метаморфогенну природу циркону в кристалосланцях, можна вважати, що ці кристалосланці, не зважаючи на двоміліардний вік циркону в них, є древніми архейськими породами тиврівської товщі, вихідними для чарнокітоїдів. Існує й інша точка зору. Вивчаючи петрологію ендербіто-гнейсів Гайворонського блоку в кар'єрах Одеса і Казачий Яр, Т.Е. Плоткіна [12] доводить, що циркони віком 2,0—1,9 млрд рр., які знаходяться у двопіроксенових кристалосланцях — ксенолітах серед ендербіто-гнейсів, не є метаморфогенними, а відповідають віку кристалосланців. Вважає, що кристалосланці є метаморфізованими дайками базальтового складу двоміліардного віку, які вкорінились у древніші чарнокітоїди гайворонського комплексу 2,0—1,9 млрд рр. тому. У них є такий самий "дорогоцінний" циркон, як у більшості метабазитів Побужжя. Майже усі мета- і ультрабазитові кристалосланці Побужжя мають нефракціонований розподіл РЗЕ без Eu-аномалій, або з їх незначними проявами  $(Ce/Yb)_N = 0,95—3,2$ ;  $(Eu/Eu^*)_N = 0,83—1,08$ , що характерно для мантійних джерел. Подібний спектр розподілу РЗЕ, ймовірно, вказує на неза-

лежне існування кристалосланців і чарнокітоїдів. Якщо усі мета-ультра-базитові кристалосланці з такими характеристиками вважати дайками, то чи можна їх відносити до тиврівської товщі?

Мета-ультраосновні кристалосланці, які, за нашими уявленнями, могли бути протолітами чарнокітоїдів, практично не збереглись. Можливо, наближеним до таких кристалосланців можна вважати метапіроксеніт з кар'єру Казачий Яр Середнього Побужжя у вигляді ксеноліту потужністю приблизно 3 м серед ендербіто-гнейсів [13]. Метапіроксеніт середньозернистий, представлений переважно моноклінним піроксеном ( $f = 27,7\%$ ), роговою обманкою буроватого кольору ( $f = 55\%$ ). Ксеноліт має зональну будову. На контакті з ендербіто-гнейсами в ньому з'являється гіперстен, плагіоклаз розкиснюється до олігоклазу ( $30\text{—}32\%$  An). Характерним для метапіроксеніту є дуже високий вміст хрому (1516 ppm) і нікелю (328 ppm). Йому не властиві "дорогоцінні" циркони. Циркон центральної частини ксеноліту представлений незначною кількістю доволі великих кристалів рожевого кольору віком 2,9 млрд рр. На контакті з ендербіто-гнейсом у ньому з'являється циркон, подібний до циркону із ендербіто-гнейсу віком 3,1 млрд рр. [13]. Розподіл РЗЕ в піроксеніті характеризується більш фракціонованим розподілом РЗЕ:  $(\text{Ce/Yb})_N = 6,53$ , з негативною Eu-аномалією  $(\text{Eu/Eu}^*)_N = 0,64$ , що може вказувати на його реститовий характер. На користь цього, ймовірно, може свідчити комплементарність у розподілі Eu-аномалії — негативною в піроксеніті та позитивною в ендербіто-гнейсах довкола [13].

Висновки 1. Якщо вважати, що існував у ранньому археї грануліт-базитовий шар, глобальне поширення якого досі впливає на склад наявних мета- і ультрабазитових кристалосланців, то всі кристалосланці Побужжя, різною мірою перетворені, можна відносити до палеоархейської тиврівської товщі. Невідповідність ізотопного віку тиврівської товщі у Середньому і Верхньому Побужжі у такому разі є, ймовірно, результатом сильніше проявленого гранулітового метаморфізму (2 млрд рр. тому) у Верхньому Побужжі (Подільський блок), в результаті якого у метабазитах були утворені метаморфогенні циркони, а у дайках — синпетрогенні циркони.

2. Невідповідність ізотопного віку тиврівської товщі у Середньому та Верхньому Побужжі наводить також на думку про двоярусну будову Дністровсько-Бузького мегаблоку, інфракомплексом у якому були збережені еоархейські породи, розвинуті у Гайворнському блоці.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / К.Ю. Єсипчук, О.Б. Бобров, Л.М. Степанюк, М.П. Щербак, Є.Б. Глеваський, В.М. Скобелев, А.С. Дранник, М.В. Гейченко. УкрДГРІ. Київ, 2004. 30 с.
2. Лесная И.М., Касьяненко Е.О., Сьомка Л.В. Данные изотопного возраста пород тынговской и березнинской толщ днестровско-бугской серии Верхнего Побужья (Украинский щит). *Тези докл. Межд. науч. конф.* Киев, 2014. С. 80—81.
3. Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В. Уран-свинцевий вік цирконів гіперстенового плагіогнейсу долини р.Згар (Верхнє Побужжя, Український щит). *Мінерал. журн.* 2017. 39, № 3. С. 67—74.
4. Степанюк Л.М., Бибикова Е.В., Клайсен С., Скобелев В.М. Sm-Nd изотопная система в докембрийских породах Украинского щита. *Минерал. журн.* 1998. 20, № 5. С. 72—79.
5. Нижний докембрий западной части Украинского щита / Лазько Е.В., Кирилюк В.П., Сиворонов А.А., Яценко Г.М. Львов:Вищацш., 1975. 239 с.
6. Половинкина Ю.И., Наливкина Э.Б. Генезис чарнокитов Украины. *Доклады советских геологов. Проблема.* Москва: Наука, 1964. С. 7—11.
7. Кирилюк В.П. Побужский гранулит-гнейсовый комплекс как европейский стратотип нижнего архея. *Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнедокембрийских породных комплексов фундамента Восточно-Европейской платформы:* тез докл. Киев, 2010, С. 88—92.
8. Shumlyansky L., Wilde S.A., Nemchin A.A., Claesson S., Billström K., Bagiński B. Eoarchean rock association in the Dniester-Bouh Domain of the Ukrainian Shield: a suite of LILE-depleted enderbites and mafic granulites. *Precam.* 352. Res. 2021.
9. Фашии метаморфизма высоких давлений / Н.Л. Добрецов, В.С.Соболев, Н.В. Соболев и др. Москва: Недра, 1974. 328 с.
10. Лесная И.М. Геохронология чарнокитоидов Побужья. Киев: Наук. думка, 1988. 133 с.
11. Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. Москва: Мир, 1983. 390 с.
12. Плоткина Т.Э. Геохимия и петрология эндербито-гнейсов и кристаллосланцев Хашчевато-Завальевского блока Украинского щита: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. 1994. 24 с.
13. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н., Шумлянський Л.В. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Киев: Наук. думка, 2008. 238 с.

УДК 001.892:553.495

## **ВНЕСОК АКАДЕМІКА ВОЛОДИМИРА ВЕРНАДСЬКОГО У ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ РОЗРОБКИ МЕТОДИЧНИХ ЗАСАД ПОШУКІВ РОДОВИЩ РАДІОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

**Михальченко І.І.**

Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України",  
м. Київ, Україна



# ACADEMICIAN VOLODYMYR VERNADSKYI'S CONTRIBUTION TO SOLVING THE PROBLEM OF DEVELOPING METHODOLOGICAL PRINCIPLES FOR SEARCHING FOR DEPOSITS OF RADIOACTIVE ELEMENTS

*Mihalchenko I.I.*

State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine",  
Kyiv, Ukraine

This work provides evidence that Academician Vernadskyi laid the scientific foundation for prospecting work on the detection of deposits of radioactive elements based on the application of a complex of geological and mineralogical, geochemical, radiometric, radiohydro-geological, emanation methods of mineral prospecting and detailed geological surveying. The 2018 publication of Maps of World Distribution of Uranium Deposits, and in 2021 — Maps of World Distribution of Thorium Deposits, in which the places of concentration of minerals of these chemical elements are indicated, essentially fulfilled the task of academician Vernadskyi in 1910 regarding the "compilation of a world map of radioactive minerals".

**Вступ.** 2018 року Міжнародна агенція з атомної енергії опублікувала Карту розподілу родовищ урану у світі [11], а 2021 р. — Карту розподілу родовищ торію у світі [12] з відповідними технічними доповідями [13, 14]. На цих картах позначено місця розташування й наведено класифікацію 4416 родовищ урану й 523 родовищ торію, які були виявлено й розвідано завдяки праці сотень тисяч науковців, інженерів і працівників геологічних організацій і підприємств упродовж, переважно, періоду із середини до кінця ХХ ст.

У переліку посилань цих технічних доповідей не зазначено робіт [1, 2] академіка Володимира Вернадського.

**Аналіз публікацій.** У науковій літературі ХХ й початку ХХІ ст. доволі детально описаний внесок академіка Володимира Вернадського в розвиток науки, а наукові концепції та напрями, до яких він був причетний, розподілено на дві великі групи. Генетична мінералогія, геохімія, радіогеологія, вчення про симетрію та дисиметрію як прояви якісно різних станів простору-часу земних та космічних тіл і процесів, вчення про живу речовину як сукупність рослинних і тваринних організмів і як провідний геологічний фактор еволюції земної кори, біогеохімія, концепція біосфери; вчення про природні матеріальні та духовні продуктивні сили як природно-соціальний фундамент розвитку суспільства, концепція автотрофності людини та людства, вчення про науку як планетарне явище, провідний фактор еволюції людства, що визначає його космічне майбутнє; концепція ноос-

фери були створені винятково завдяки його зусиллям, або за його безпосередньої участі. Друга група, де В.І. Вернадський має значний внесок — це геометрична кристалографія, кристалофізика, кристалохімія, теорія будов силікатів, загальна (теоретична) геологія та географія, вчення про газовий режим Землі, ґрунтознавство, історія природних вод, гідрологія, гідрогелогія, гідрохімія, радіологія, радіохімія, загальна (теоретична) біологія, космічна біологія, екологія, космічна хімія, метеоритика та проблеми космічного пилу, проблеми космології, історія науки, історія становлення та розвитку наукового світогляду, структура, логіка та методологія наукового знання, соціологія науки та проблеми її організації.

Менш відомий внесок академіка Вернадського в розробку методики пошуку родовищ радіоактивних елементів. Зокрема, зазначено, що "Только в одном направлении работа и в старой дореволюционной России получила, благодаря инициативе акад. В.И. Вернадского, под эгидой академии наук, довольно широкое развитие, а именно направление изучения радиоактивных минералов и их нахождения на территории России..." [10]; "По его инициативе в 1909 г. в России была создана Радиевая экспедиция Академии наук, а в 1911 г. им составлена первая сводка урановых рудопроявлений мира" [6]; "Базуючись на ідеї використання радіоактивності, В.І. Вернадський доклав багато зусиль, щоб організувати пошуки і практичне вивчення радіоактивних руд" [4]; "Першим завданням, поставленим В.І. Вернадським перед вітчизняною наукою, було дослідження радіоактивних мінералів та їх родовищ на території Росії." [3].

**Об'єкт дослідження** — наукова спадщина академіка Володимира Вернадського. **Предмет дослідження** — публікації [1, 2]. **Мета дослідження** — визначити внесок академіка Володимира Вернадського в рішення проблеми розробки методичних засад пошуків родовищ радіоактивних елементів.

**Методи дослідження.** Для виконання цього дослідження проаналізовано роботи [1, 2] на предмет наявності методичних засад пошуків родовищ радіоактивних елементів, застосовано методи порівняння та індукції. Сучасний комплекс методів пошуків родовищ радіоактивних руд проаналізовано за роботами [5—7, 9].

**Результат аналізу робіт** [1, 2] представлено у вигляді послідовності цитат із авторськими коментарями чи зауваженнями.

"Благодаря открытию явленной радиоактивности мы узнали новый негданый источник энергії"; "Энергия, развиваемая при превращении грамма радия, равна энергії сгорания 500 килограммов каменного угля" [2].

"Для того, чтобы имѣть достаточные запасы энергіи, доставляемой радіемъ и его аналогами, мы должны имѣть въ своемъ распоряжении достаточный количества самага радия или другихъ сильно радиоактивныхъ элементовъ". "Мы получаемъ ихъ изъ минеральныхъ тѣлъ окружающей насъ природы, изъ твердой оболочки нашей земли" [2].

"Знаемъ ли мы ихъ запасы и условія ихъ нахождения? Гдѣ ихъ найти? Можемъ ли мы отвѣтить на эти вопросы, являющіяся сейчасъ задачей дня въ ученіи о радіи, поскольку подымается вопросъ о примѣненіи его къ жизни?" [2].

"Прежде всего бросается въ глаза отсутствіе Th и U во всѣхъ анализахъ горныхъ породъ Россійской Имперіи"; "...у насъ нѣтъ ни одного качественного или количественного опредѣленія этихъ элементовъ въ породахъ, строящихъ сушу въ предѣлахъ Россіи". "Обращаясь къ мѣсто-рожденіямъ урановыхъ и торіевыхъ минераловъ въ Россіи и, въ связи съ этимъ, къ возможнымъ областямъ нахожденія въ ней залежей радиоактивныхъ рудъ, мы вступаемъ въ еще более темную и малоизученную область, чѣмъ это было до сихъ поръ".

"Этотъ путь заключается въ полномъ, точномъ, интенсивномъ изслѣдованіи свойствъ радиоактивныхъ минераловъ, въ изученіи условій нахожденія ихъ въ земной корѣ" [2]. "Онъ требуетъ систематическаго разслѣдованія на радий всей земной коры, **составленія міровой карты радиоактивныхъ минераловъ**" [2]. "Задачей изслѣдованія должно стоять изученіе радиоактивныхъ веществъ въ предѣлахъ Россійской Имперіи и нахожденіе ихъ достаточныхъ залежей или доказательствъ ихъ отсутствія" [1], у сучасному розумінні — проведення пошукових робіт з виявлення покладів радиоактивних мінералів — родовищ радиоактивних руд. Для виконання цього завдання було складено план на найближчу перспективу:

- 1) Опредѣленіе U и Th въ горныхъ породахъ Россійской Имперіи...
- 2) Одновременное опредѣленіе радиоактивности этихъ породъ.
- 3) Опредѣленіе радиоактивности минераловъ U-Th, а также минераловъ, содержащихъ эти элементы по даннымъ химическаго анализа или даже по вероятному предположенію.
- 4) Изслѣдованіе спектроскопіи этихъ минераловъ, а равно и более радиоактивныхъ горныхъ породъ Россіи.
- 5) Изслѣдованіе и анализъ газовъ, содержащихся въ этихъ породахъ и минералахъ.
- 6) Изслѣдованіе радиоактивности и спектроскопіи газовъ, шлиховъ ж осадковъ минеральныхъ источниковъ.

7) Изслѣдованіе Ферганскихъ месторождений урановыхъ минераловъ и одновременно изученіе радіоактивности воздуха и водъ местностей, ближайшихъ къ мѣсторожденію Тюя-Муонскихъ минераловъ.

8) Точная минералогическая съемка Ильменскихъ Горъ около Міасскаго Завода...

9) Экскурсіи для выясненія существованія радіоактивныхъ месторожденій на Кавказе въ связи съ указаніями Гильденштедта и Черника.

10) Окончательное выясненіе въ отрицательномъ или положительномъ смысле указанія на Олонецкій торбернитъ.

11) Изслѣдованіе Сибирскихъ месторожденій."

Ми зіставили деякі пункти цього Плану з сучасним комплексом методів пошуку родовищ радіоактивних руд. Пункти 1 і 4 входять до складу геохімічного методу, пункти 2, 3 — до радіометричного методу; пункти 5, 6 — до вивчення радіоактивності повітря; 7 — до еманційного методу; вивчення радіоактивності мінеральних джерел пункту 6 й вод пункту 7 — до радіогідрогеологічного методу; пункт 8 — елемент детальної геологічної зйомки за пошукових робіт; пункти 9—11 — це ніщо інше як сучасні ревізійні роботи.

**Висновки.** 1. Академік Вернадський заклав підвалини комплексу пошукових робіт, скерованих на виявлення родовищ радіоактивних елементів на основі застосування геолого-мінералогічних, геохімічних, радіометричних, радіогідрогеологічних, еманційних методів пошуків корисних копалин й детальної геологічної зйомки.

2. Виданням Карти розподілу родовищ урану в світі (2018) і Карти розподілу родовищ торію в світі (2021), в яких зазначені місця концентрації мінералів цих хімічних елементів, по суті виконано завдання академіка Вернадського 1910 року щодо "*составления міровой карты радіоактивныхъ минераловъ*".

## ЛІТЕРАТУРА

1. Вернадський В.И. О необходимости изслѣдованія радіоактивныхъ минераловъ Россійской имперіи. Записка академика В.И. Вернадскаго. С.-Петербургъ: Тіпографія Императорской Академіи Наукъ, 1910. 54 с.

2. Вернадський В.И. Задача дня въ області радіа. Рѣчь, читаная въ публичномъ засѣданіи Общаго Собранія 29 декабря 1910 г. *Извѣстія Императорской Академіи Наукъ*. VI серія, 1911. Том 5, № 1. С. 61—71.

3. Долін В.В. "Царство ідей" академіка В.І. Вернадського у сучасному природознавстві (Замість передмови). *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. 2013. Вип. 22. С. 5—21.

4. Загородній А.Г., Волков С.В., Онищенко О.С., Шестопалов В.М. В.І. Вернадський — вчений, мислитель, організатор науки. Володимир Іванович Вернадський і Україна. Т. 1, кн. 1: Володимир Іванович Вернадський. Науково-організаційна діяльність (1918–1921) / НАН України, Коміс. НАН України з наук. спадщини акад. В.І. Вернадського, Нац. 6-ка України імені В.І. Вернадського, Ін-т історії України; ред. кол.: А.Г. Загородній, О.С. Онищенко (голова), В.А. Смолій [та ін.]; уклад.: О.С. Онищенко, Л.А. Дубровіна, С.М. Кіржаєв [та ін.]. Київ, 2011. С. 21—96.

5. Каждан А.Б. Соловьёв Н.Н. Поиски и разведка месторождений редких и радиоактивных металлов. Москва: Недра, 1982. 280 с.

6. Каждан А.Б., Бойцов В.Е., Зимин Д.Ф. Геология и методы поисков урановых месторождений. Москва: Недра, 1971 г. 192 с.

7. Лавёров Н.П., Шумилин М.В., Мельников И.В., Лучин И.А. Справочник геолога по поискам и разведке месторождений урана. Москва: Недра, 1990. 335 с.

8. Суражский Д.Я. В.И. Вернадский и успехи прикладной радиогеологии. В книге Вопросы прикладной радиогеологии (под редакцией Суражского Д.Я.). Москва: Государственное издательство литературы по атомной науке и технике, 1963. С. 5—9.

9. Суражский Д.Я. Методы поисков и разведки месторождений урана, Москва: Издательство главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1960. 246 с.

10. Хлопин В.Г. Развитие радиоактивных исследований в Союзе за 15 лет. *Природа*. 1932. № 11/12. С. 1011—1030.

11. Fairclough M.C., Irvine J.A., Katona L.F., Simmon W.L. World Distribution of Uranium Deposits. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2018. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1800.pdf>

12. Fairclough M.C., Irvine J.A., Aranha M., Katona L.F., Slimmon W.L. World Distribution of Thorium Deposits. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2021. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1928web.pdf>

13. World Distribution of Uranium Deposits (UDEPO) / International Atomic Energy Agency. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2018. 247 p.

14. World Thorium Occurrences, Deposits and Resources / IAEA. International Atomic Energy Agency. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2019. 247 p.

УДК 548.4:550:553.98

## **ТЕРМОБАРОГЕОХІМІЯ ТА ОЦІНКА ПРИРОДНОЇ ВУГЛЕВОДНЕНАСИЧЕНОСТІ НАДР**

**Наумко І.М., Павлюк М.І.**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна,  
[igggk@mail.lviv.ua](mailto:igggk@mail.lviv.ua), [naumko@ukr.net](mailto:naumko@ukr.net)

# THERMOBAROGEOCHEMISTRY AND ESTIMATION OF THE NATURAL HYDROCARBON SATURATION OF BOWELS

*Naumko I.M., Pavlyuk M.I.*

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine,  
Lviv, Ukraine, igggk@mail.lviv.ua, naumko@ukr.net

The importance of thermobarogeochemistry for oil and gas geology is shown. This follows from the undeniable fact of occlusion of hydrocarbon fluids by relict microinclusions in crystals of minerals and closed pores of rocks and their preservation since the time of entrapment until now. The identification of hydrocarbons in fluid inclusions contributes to the assessment of the natural hydrocarbon saturation of bowels, as a valid basis for the search for hydrocarbon deposits, which makes it possible to solve the urgent problem of preserving hydrocarbons in favorable geological structures (traps).

Значущість термобарогеохімії як фундаментальної науки про включення у мінералах [1—3] для нафтогазової геології впливає з беззаперечного факту оклюзії вуглеводневих флюїдів реліктовими мікрровключеннями у кристалах мінералів і закритими порами порід та їхньої збереженості від часу захоплення дотепер. Постулюється, що РТ-параметри і склад флюїдних включень у мінералах не змінилися з часу формування кристала-господаря і на них не впливають процеси інтенсивного новогазоутворення в осадовій товщі. Ідентифікація вуглеводнів у включеннях флюїдів методами термобарогеохімії сприяє оцінці природної вуглеводненасиченості надр як вагомому підґрунтю пошуків покладів вуглеводнів, що дає змогу вирішувати завжди актуальну проблему виявлення наявності вуглеводнів у сприятливих для локалізації покладів (родовищ) геологічних структурах (пастках), зафіксованих геофізичними методами.

Перші згадки про вуглеводні у включеннях у мінералах знаходимо в учених-енциклопедистів [4—6]. Вони й надалі перебували у полі зору дослідників, зокрема включення з вуглеводнями були введені до класифікацій включень за складом і агрегатним станом, як нафта і бітуми,  $H_2O$  + нафта, вуглеводневі тощо [7, 8, 1—3], і їх цілеспрямовано досліджували. У підсумку прецизійних розвідок переконливо показано, що умови захоплення реліктових мікрровключень із вуглеводнями відповідають параметрам існування вуглеводне-водних флюїдів у глибинах Землі і їх можна використовувати для відтворення реальних умов мінералонафтидогенезу у земних надрах (наприклад, експерименти авторського колективу, очолюваного професором В. Баліцьким (2005—2011 рр.) та ін.).

Саме завдяки інтенсивному систематичному вивченню вуглеводнів у флюїдних включеннях у мінералах [9] отримало право на життя твердження про вуглеводневі сполуки як третій за значимістю компонент глибинних флюїдів і флюїдного середовища кристалізації мінералів (після води і вуглекислоти).

Для ідентифікації вуглеводнів як важливої типоморфної ознаки флюїдних включень у мінералах породно-рудних комплексів України застосовано методи термо- і кріометрії, люмінесцентної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, хімічної маспектроскопії тощо. За цими даними, вуглеводневі сполуки (гази (переважно метан і його гомологи), рідкі (нафта, нафтоподібні рідини) і тверді (антраксоліт, керит, озокерит) бітуми) значно поширені у флюїдних включеннях у мінералах і закритих порах порід вуглеводневмісних верств.

Оригінальні авторські результати визначення складу флюїдних включень у закритих порах порід нафтогазоносних, газовугільних, сланцевогазових областей Карпатської, Дніпровсько-Донецької (зі Складчастим Донбасом), Кримсько-Чорноморської, Волинсько-Подільської (із Львівським палеозойським прогином) нафтогазоносних провінцій, якими зафіксовано діяльність вуглеводне-(метано-)-водних флюїдів спробуємо стисло обговорити на прикладі перспективних геологічних розрізів. Зокрема, у межах Карпатської провінції (Коханівська, Лопушниська, Гринявська, Старунська, Лютнянська структури, південно-західний схил Українських Карпат, Закарпатський прогин) з'ясовано спряженість процесів міграції і локалізації вуглеводнів в осадових товщах і формування прожилково-вкрапленої мінералізації. Домінування метану з його гомологами (етан, пропан, бутан) у складі включень у мінералах порід із низькими ємнісно-фільтраційними властивостями, т. зв. ущільнених колекторів, у перспективно нафтогазоносних флішових відкладах олігоцену Кросненської зони Українських Карпати засвідчує вуглеводневу спрямованість мігрувальних флюїдів і ймовірність відкриття тут родовищ вуглеводнів. Дані про типізацію включень флюїдів, насамперед щодо метану і його важчих гомологів, запропоновано для прогнозу локальної нафтогазоносності глибокозалеглих горизонтів осадових товщ у центральній частині Дніпровсько-Донецької западини. Виявлено чіткий зв'язок включень метано-водних флюїдів високої густини у кварці кварц-кальцитових жил з зонами поширення вугілля помірних ступенів метаморфізму (від довгополуменевого до піснута-спіклого-пісного) та площами виявленої або перспективної га-

зоносності порід карбону у межах Північної і Південної зони дрібних складок Донбасу. Міграція метанових потоків тут відбувалась у тих самих структурах, які й нині підвищено газонасні. За включеннями у мінералах породних комплексів Азово-Чорноморського регіону з'ясовано загальну вуглеводневу спрямованість висхідних глибинних флюїдних потоків і перевагу флюїдів відновної гілки мінералогенезу, зокрема на площах із прогнозованою чи вже підтвердженою нафтогазоносністю. Виявлено принципову відмінність у складі флюїдних систем у відкладах Львівського палеозойського прогину в межах Волинсько-Подільської нафтогазоносної області: міграцію нафтоподібних сумішей на північному заході і метанових флюїдів високої густини на південному сході як можливих знахідок покладів нафти і газоконденсатних сумішей та газу істотно метанового складу, відповідно. Уперше у флюїдних включеннях і закритих порах перспективних на "сланцевий газ" граптолітових аргілітів палеозою Волино-Поділля виявлено релікти відновних, істотно водневодневих безводних ("сухих") флюїдів, що доводить не тільки генерацію вуглеводнів за гідратації органічної речовини, а й доплив глибинних вуглеводневих флюїдів, та оцінено вплив летких сполук закритої пористості (флюїдні включення у мінералах і закриті пори вмісних порід) на сумарну потенційну газонасність і газосланцевий потенціал надр. На засадах нової теорії синтезу і генезису природних вуглеводнів і нової фізико-хімічної моделі глибинного мінералонафтидогенезу обґрунтовано абіогенно-біогенне (дуалістичне) походження природних вуглеводнів, що органічно вписується в нову фундаментальну парадигму нафтогазової геології і геохімії — полігенез природних вуглеводнів.

Матеріали з аналізу бази знань про геохімічні і термобаричні параметри флюїдних середовищ мінералонафтидогенезу у літосфері Землі засвідчують, що насиченість надр відновними компонентами є прямою ознакою вуглеводневих перспектив регіону [10]. Звідси випливає прикладне значення термобарогеохімії. У цьому контексті ми запропонували новий комплекс методів вивчення порід — колекторів вуглеводнів: термобарогеохімічних, петрофізичних і літолого-петрографічних — для вивчення мінеральної і вуглецевистої речовин нафтогазоперспективних верств, а також інноваційні технології прогнозування нафтогазоносності та пошуків вуглеводнів: визначення генезису вуглеводневих газів і визначення перспектив нафтогазоносності локальної площі [11], спосіб визначення прогнозних критеріїв і пошукових ознак вуглеводневих покладів на шельфі моря [12], що ґрунтуються на флюїдних включеннях у міне-



ралах як найважливішому із дефектів у твердих тілах. Основу цих оригінальних рішень складає насиченість прожилково-вкрапленої мінералізації включеннями, спектр речовинного складу яких можна безпосередньо розглядати у зв'язку з природою і масштабом покладів вуглеводнів та як чіткий індикатор їхньої наявності на глибині чи на певній відстані за латераллю [9]. Однак упровадження означених підходів лімітується можливостями буріння свердловин, необхідністю повного відбору керну для досліджень, потребою в прецизійних приладах.

У підсумку викладеного і обговореного матеріалу дійшли таких висновків. Визначальні можливості термобарогеохімії у прогнозуванні природної вуглеводненасиченості надр та оцінці вуглеводневого потенціалу перспективних теренів полягають у можливості отримання ефективних даних про наявність вуглеводневих речовин у перспективно нафтогазоносних розрізах.

Ідентифікація вуглеводнів у включеннях у мінералах і закритих порах порід як реліктах мінералонафтидоутворювальних середовищ сприяє з'ясуванню питань походження вихідних речовин для синтезу вуглеводнів у глибинних геосферах і земній корі, і формування та пошуків родовищ вуглеводнів.

Виявлено значне поширення вуглеводневих сполук (від газів (метан та його гомологи) до рідких (нафта, нафтоподібні рідини) і твердих (антракосоліт, керит, озокерит) бітумів) у флюїдних включеннях у мінералах і закритих порах порід перспективних на вуглеводні породних комплексів.

Вуглеводні мігрували у складі вуглеводневмісних флюїдів із досить високими термобаричними параметрами і відновними властивостями, що сприяло, з одного боку, формуванню за відповідних геодинамічних умов і наявності порід — колекторів родовищ (покладів) вуглеводнів, з іншого — розвиткові вторинної пористості внаслідок процесів вилугування і перекристалізації та формування прожилково-вкрапленої мінералізації із захопленням реліктів цих флюїдів у дефекти — включення у кристалах мінералів і закриті пори порід.

Установлений важливий показник наявності вуглеводневих речовин у включеннях у мінералах перспективних геологічних розрізів може свідчити про природну вуглеводненасиченість і вуглеводневий потенціал надр і, отже, можливу наявність покладів вуглеводнів. Він запропонований для ширшого використання у загальному комплексі пошуково-розвідувальних робіт на вуглеводневу сировину.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. Москва: Недра, 1979. 271 с.
2. Калюжный В.А. Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наук. думка, 1982. 240 с.
3. Roedder E. Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy. Virginia: Mineralogical Society of America, 1984. Vol. 12. 644 p.
4. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов (температуры и агрегатное состояние). Харьков: Изд-во Харьков. гос. ун-та, 1950. 460 с.
5. Смит Ф.Г. Геологическая термометрия по включениям в минералах. Москва: ИЛ, 1956. 122 с.
6. Леммлейн Г.Г. Дополнения по отечественной литературе о жидких включениях в минералах и о геологической термометрии. В: Геологическая термометрия по включениям в минералах / Ф.Г. Смит. Москва: ИЛ, 1956. С. 123—168.
7. Калюжный В.А. Методи вивчення багатозафазових включень у мінералах. Київ: Вид-во АН УРСР, 1960. 184 с.
8. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах (включения минералообразующих сред — источник генетической информации). Москва: Недра, 1972. 376 с.
9. Матковский О., Наумко І., Павлунь М., Сливко Є. Термобарогеохімія в Україні. Львів: Простір-М, 2021. 282 с.
10. Наумко І.М. Мінералофлюїдологія та синтез і генезис природних вуглеводнів у надрах Землі. *Геофиз. журн. (Geophys. Journ.)*. 2020. 42, № 4. С. 72—96. <https://doi.org/10.24028/gzf.0203-3100.v42i4.2020.210673>
11. Наумко І., Сворень Й. Інноваційні технології пошуків корисних копалин, основані на дослідженнях флюїдних включень у мінералах. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2021. № 3—4 (185—186). С. 92—108. <https://doi.org/10.15407/ggcm.2021.03-04.92>
12. Янко В.В., Кадурін В.М., Какаранза С.В., Кравчук Г.О., Дікол О.С., Наумко І.М. Спосіб визначення прогнозних критеріїв і пошукових ознак вуглеводневих покладів на шельфі моря. Патент України UA 150716 U. **МПК G1N 1/28** (2006.01). Номер заявки: u2021 04358. Дата подання заявки: 26.07.2021. Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 31.03.2022. Публікація відомостей про державну реєстрацію: 30.03.2022, Бюл. № 13.

УДК 550.93

## РАДІОГЕОХРОНОЛОГІЯ

**Степанюк Л.М., Пономаренко О.М.**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, [stepaniuk@nas.gov.ua](mailto:stepaniuk@nas.gov.ua)

# RADIOGEOCHRONOLOGY

*Stepaniuk L.M., Ponomarenko O.M.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, stepaniuk@nas.gov.ua

The development history of radiogeochronological research in the country is highlighted. The general characteristics of three most popular radiogeochronological methods for time determining of geological processes are given — uranium-lead, samarium-neodymium and lutetium-hafnium. A combination of local uranium-lead and lutetium-hafnium isotopic methods is the most promising for dating complex polycyclic formed zircon crystals.

Радіогеохронологія — область геології, присвячена визначенню часу перебігу геологічних процесів і формування гірських порід методами, що базуються на параметрах радіоактивного розпаду. Зародження радіогеохронології стало можливим завдяки відкриттю наприкінці XIX ст. Анрі Беккерелем радіоактивності та копітким дослідженням цього явища, виконаним Марією та П'єром Кюрі.

Повноправною науковою дисципліною радіогеохронологія стала лише в 1950-х рр., коли стало можливим широке використання мас-спектрометрів для аналізу ізотопного складу хімічних елементів. Саме тоді у науково-дослідних установах різних країн світу розпочали визначати вік геологічних об'єктів K-Ar, Rb-Sr та U-Th-Pb методами.

В Україні, а саме в Інституті геологічних наук АН УРСР (ІГН АН УРСР) радіогеохронологічні дослідження були започатковані Євгеном Самійловичем Бурксером, учнем В.І. Вернадського, основоположником геохімії, радіології і метеоритики. Саме під керівництвом Є.С. Бурксера в Україні освоєно K-Ar, Rb-Sr, U-Th-Pb методи визначення віку гірських порід.

У 1969 р. було організовано Інститут геохімії і фізики мінералів АН УРСР (ІГФМ) під керівництвом академіка М.П. Семененка, в якому М.П. Щербак очолив відділ геохімії ізотопів і радіогеохронології, створений на базі відділу абсолютного віку і ядерних процесів ІГН АН УРСР, заснованого Є.С. Бурксером.

Цей відділ протягом тривалого часу був і, на жаль, нині залишається єдиним в Україні центром ізотопно-геохронологічних досліджень. Основними напрямками його роботи були: визначення віку основних ендегенних процесів (палеовулканізму, магматизму, метаморфізму) на Українському щиті та з'ясування еволюції земної кори шляхом ізотопного датування уран-свинцевим методом за акцесорними мінералами; рубі-

дій-стронцієвим, самарій-неодимовим та калій-аргоновим методами по породах і породотвірних мінералах; уточнення хроностратиграфічної шкали геологічного часу докембрію УЩ; створення шкали періодизації металогенічних епох у ранній історії Землі. У зв'язку з цим розробляли також мінералого-геохімічні критерії генетичного зв'язку різних генерацій акцесорних мінералів із відповідними геологічними процесами.

Широке застосування методів радіогеохронології для визначення часу формування високометаморфізованих суперкрустальних і магматичних утворень зумовлено тим, що вони не містять органічних решток. Але, як і будь-який інший аналітичний метод, методи ізотопного датування мають свої можливості і обмеження, які зумовлюють більшість проблем в ізотопній геохронології. Неврахування цих аспектів досить часто призводить до некоректного застосування наявного арсеналу методів ізотопного датування конкретних геологічних об'єктів.

Якщо подивитись в історичному контексті як українські геологи використовували методи ізотопного датування, то можна виявити періоди ейфорії на ранніх етапах, що змінювалися періодами скептицизму, зумовленими певним розчаруванням від отриманих результатів. Більше того, якщо в 1970—1980 рр. отримували числові значення ізотопного віку називали абсолютним віком, то зараз цей термін давно став анахронізмом.

Загалом у ході ізотопно-геохронологічних досліджень виникає два аспекти: перший пов'язаний із аналітичними процедурами отримання цифрових значень віку, другий — з геолого-геохронологічною інтерпретацією віку, тобто з перенесенням цих значень на час перебігу конкретних ендегенних геологічних подій.

Якщо проблеми, пов'язані з аналітичними процедурами, значною мірою вирішені: аналітичні похибки визначення, наприклад в уран-свинцевому ізотопному методі, не перевищують 1—2 млн рр., то проблеми, пов'язані з інтерпретацією числових значень ізотопного віку, лишилися практично без суттєвих змін, а в ряді випадків, через значиме зменшення похибок визначення, ще й збільшалися.

Нині найширше застосовними є уран-свинцевий і самарій-неодимовий ізотопні методи, окрім того зростає обсяг аналітичних досліджень лютецій-гафнієвим ізотопним методом.

**U-Pb** ізотопний метод. Нині існує два напрями використання U-Pb ізотопної системи для визначення часу перебігу геологічних процесів — датування класичним уран-свинцевим ізотопним методом (TIMS) з хімічною підготовкою мінералів-геохронометрів для маспектроме-

тричного аналізу і локальне датування полірованих зрізів кристалів (SHRIMP, LA ICP MS тощо).

Перевагою першого (TIMS) є невеликі похибки визначення ізотопних відношень, зумовлені величезною статистикою аналітичних визначень ізотопного складу, що у випадку датування мінералів, які кристалізувалися упродовж невеликих інтервалів часу, дає змогу отримувати прецизійні ізотопні дати з відносною похибкою, меншою 0,005 %. Водночас метод TIMS непридатний для датування поліциклічно сформованих кристалів. Такі кристали датуються за допомогою локальних (SHRIMP, LA-ICPMS тощо) методів по зонам їх росту. Але і ці методи мають свої обмеження. По-перше, набагато більші, порівняно з TIMS, аналітичні похибки визначення ізотопних відношень, зумовлені аналітичними можливостями приладів. По-друге, природні кристали найчастіше мають значні неоднорідності внутрішньої будови. Так, кристалам циркону притаманна зональність у розподілі хімічних елементів, практично всі кристали містять включення інших мінералів (рис. 1). Це спричинює певні обмеження методів локального датування. Якщо оператор може контролювати площу кристалу, в якій аналізується вік (рис. 2, а), то глибину ділянки випалювання кристалу він контролювати не може (рис. 2, б). Тому не виключено, що деякі датування характеризують не одну, а дві генерації циркону. В такому випадку, як і у разі датування поліциклічно сформованих кристалів методом TIMS, отримані цифрові значення віку відображатимуть щось середнє між віком однієї та іншої генерації. Для запобігання таким випадковостям необхідно мати певну статистику (6—10 визначень), і чим вона більша, тим достовірнішими будуть визначення часу перебігу ендегенних процесів, що спричинили кристалізацію конкретних ділянок (генерацій) кристалів циркону. Окрім того, розмір (за радіусом) ділянок поверхні кристалу, в якій аналізується вік, залежно від приладу, складає 20—50 мікрон. Отже, ділянка (генерація) кристалу, сформована впродовж одного етапу кристалізації, що має ширину менше 20 мікрон, не може бути датована навіть за допомогою сучасних приладів і, таким чином, деякі події, які спричинили наростання (генерації) завширшки менше 20 мікрон, не можуть бути датованими.

Також практично всі прилади, що використовуються для локального датування уран-свинцевим ізотопним методом, є одноколекторними, тобто визначення вмісту урану, свинцю та поширеності ізотопів свинцю (з масовими числами 204, 206, 207 та 208) відбувається послідовно. Таким чином, у випадку деякої неоднорідності в розподілі

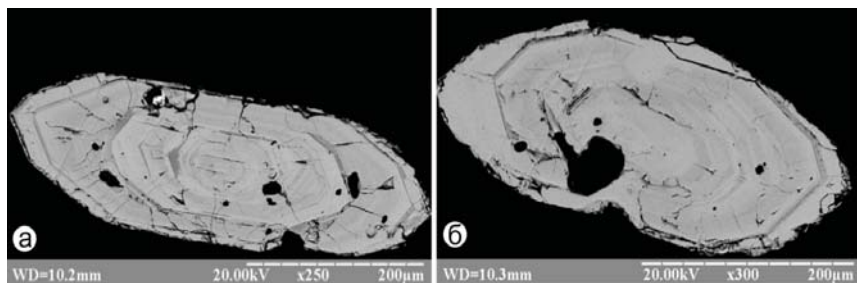


Рис. 1. Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із біотитового тона- літу саксаганського комплексу, проба Са-3, РЕМ-6И, режим BSE

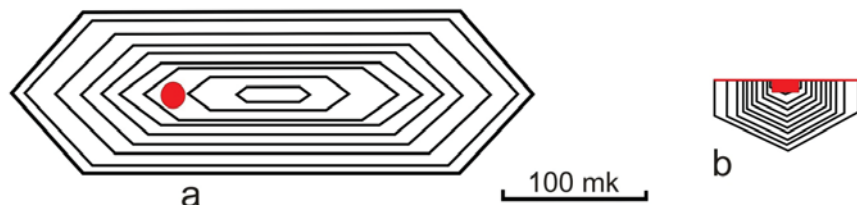


Рис. 2. Неоднорідність (зональність) кристалів циркону, а — зріз кристалу пара- льельний осі  $L_4$ ; б — зріз кристалу перпендикулярний осі  $L_4$

цих елементів та ізотопів в об'ємі кристалу (рис. 2), що аналізується, визначені ізотопні відношення будуть спотвореними тим більше, чим неодноріднішим буде кристал. Ця проблема буде вирішена, коли будуть розроблені багатоколекторні прилади, спроможні одночасно визначати вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю.

**Sm-Nd** ізотопний метод є одним із найдосконаліших методів дослідження процесів розвитку континентальної кори та мантії. Унікальність цього методу закладена вже в характері геохімічної поведінки Sm та Nd, які є надзвичайно близькими за своїми хімічними властивостями рідкісноземельними елементами. Саме завдяки геохімічній близькості самарію та неодиму (батьківський ізоотоп  $\text{Sm}^{147}$  та дочірній  $\text{Nd}^{143}$ ), цей метод датування вважали одним із найперспективніших методів, але через досить значний період напіврозпаду самарію-147 він усе-таки поступається уран-свинцевому датуванню. Саме подібність геохімічних властивостей самарію та неодиму не дає можливості цим елементам фракціонувати під впливом переважної більшості різноманітних геологічних процесів на той чи інший

геологічний об'єкт, що їх вміщує (мінерал, породу тощо). Дійсно, завдяки геохімічній близькості самарію і неодиму самарій-неодимова ізотопна система досить стійка до накладених геологічних процесів, але лише поки не відбувається привнесення рідкісноземельних елементів. Винесення з геологічного об'єкта, що датується, рідкісноземельних елементів не призводить до зміни співвідношення  $Nd^{143}/Sm^{147}$ , але привнесення їх з іншим співвідношенням  $Sm/Nd$  спричинить такі зміни, що обумовить не лише спотворення числових значень модельного віку та  $\epsilon_{Nd}$ , а й унеможливить використання ізохронного самарій-неодимового ізотопного методу.

**Lu-Hf** ізотопний метод. Геохімічні властивості Lu і Hf подібні до властивостей Sm і Nd, оскільки гафній концентрується відносно лютецію в силікатних розплавах, які утворились у мантиї внаслідок її часткового плавлення. Тому базальтові магми, похідні від мантиї, звичайно мають нижчі значення відношення Lu/Hf порівняно з родоначальними породами. Після відділення магми залишкові тверді фази відповідно збіднюються на гафній і набувають вищих значень відношення Lu/Hf, ніж первинний резервуар до плавлення. Базуючись на геохімічній поведінці лютецію та гафнію, можна використовувати ізотопний склад гафнію в магматичних породах для вивчення їх походження (визначення джерела родоначальної магми) у рамках теоретичних моделей, розроблених для рубідій-стронцієвої та самарій-неодимової ізотопних систем, розрахувавши  $\epsilon_{Hf}$ .

Останній часом все більшої популярності набувають комплексні дослідження поліциклічно сформованих кристалів циркону локальним U-Pb ізотопним методом і дослідження цих же ділянок (генерацій) його кристалів Lu-Hf ізотопним методом, що допомагає значною мірою уточнити генезис циркону [2—4].

Основним позитивним моментом самарій-неодимового і лютецій-гафнієвого ізотопних методів є те, що їх можна застосовувати для визначення віку порід і мінералів, які складно датувати уран-свинцевим чи рубідій-стронцієвим ізотопними методами [1].

## ЛІТЕРАТУРА

1. Довбуш Т.І., Скобелев В.М., Степанюк Л.М. Методичні рекомендації з уран-свинцевого, рубідій-стронцієвого та самарій-неодимового ізотопного датування геологічних об'єктів при ГРП. Київ, 2008. 81 с.
2. Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В., Гаценко В.О., Лісна І.М., Довбуш Т.І., Вайлд С.А., Немчін А.А., Багінські Б., Білан О.В. U-Pb геохронологія (LA-ICP-MS) геологічних процесів у гранулітах Середнього Побужжя. Стаття 1. Породна асоціація

Кошаро-Олександрівського кар'єру. *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 3. С. 50—68. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.03.050>

3. Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В., Вайлд С.А., Немчин А.А., Білан О.В. U-Pb геохронологія (LA-ICP-MS) геологічних процесів у гранулітах Середнього Побужжя. Стаття 2. Породна асоціація Чаусівської групи кар'єрів. *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 4. С. 84—103. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.084>

4. Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В., Курило С.І., В.О.Сьомка В.О., Бондаренко С.М., Вайлд С.А., Немчин А.А. U-Pb геохронологія (LA-ICP-MS) геологічних процесів в гранулітах Середнього Побужжя. Стаття 3. Породна асоціація нижньої течії р. Ятрань. *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 1. С. 34—50. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.01.034>

УДК 550.41

## **ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТАНОГЕНЕРАТИВНОЇ ЗДАТНОСТІ КЕРОГЕНУ ПІВДЕННО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКОГО КРАТОНУ**

***Хоха Ю.В., Яковенко М.Б., Сенів О.Р.***

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна,  
[khoha\\_yury@ukr.net](mailto:khoha_yury@ukr.net)

## **THERMODYNAMIC ANALYSIS OF METHANOGENERATIVE CAPACITY OF KEROGENE IN THE SOUTH-WESTERN PART OF THE EAST EUROPEAN CRATON**

***Khokha Y., Yakovenko M., Seniv O.***

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine,  
Lviv, Ukraine, [khoha\\_yury@ukr.net](mailto:khoha_yury@ukr.net)

This paper considers the issue of determining the maximum hydrocarbons amount that can be generated by kerogen using thermodynamic methods. It is shown that the chemical composition of natural gas or gas condensate contains information about the generative capacity of kerogen from which it was formed. We propose a new method for determining the amount of kerogen from which the gas was formed, which contains 1 dm<sup>3</sup> of methane at a given ratio of butane isomers. The obtained data are interpreted as an indicator of kerogen maturity in the context of the depth of its destruction.

Розглянутий нами регіон має характерну та доволі складну будову, яка формувалась починаючи з протерозою у зоні зчленування докембрійської платформи і Середземноморського геосинклінального поясу.



Геологічні процеси у південно-західній частині цього масштабного геологічного об'єкта тісно пов'язані із траповим вулканізмом, який проявився унаслідок формування Волинсько-Оршанського поперечного прогину. Цей прогин, за усталеними уявленнями, заглиблюється під Складчасті Карпати, а геологічні та фізико-хімічні процеси, що їх супроводжують, мають безпосередній вплив на еволюцію органічної речовини в осадовому чохлі регіону, зокрема на процеси нафтогазоутворення.

Для моделі, що використана в обрахунках, ми зробили спробу оцінити метаногенеративну здатність розсіяної органічної речовини за допомогою ретроспективного термодинамічного аналізу, який базується на кореляції відношень окремих компонентів газу, що перебуває у контакті з цією речовиною, до кількості метану, яку речовина здатна продукувати внаслідок деструкції в умовах визначених палеотемператур і тиску в продуктивній товщі.

Для аналізу, зокрема термодинамічного, трансформації керогену в осадових товщах із генеруванням низькомолекулярних вуглеводнів, різні науковці пропонували багато коефіцієнтів. Ураховуючі обмежений масив фактичних даних для досягнення поставленої мети ми виходили такі параметри: відношення ізомерів бутану  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$ , відношення вмісту метану до етану ( $C_1/C_2$ ) та етану до пропану ( $C_2/C_3$ ), а також відношення етану до ізобутану ( $C_2/i\text{-C}_4$ ).

Показник  $C_2/i\text{-C}_4$  дає можливість оцінити напрям, за яким відбувалось перетворення системи газ — кероген: дозрівання або біодеградація [1]. Установлення тренду виконано на діаграмі у безрозмірних одиницях, де на осі ординат відкладено відношення етану до пропану ( $C_2/C_3$ ), а на абсцисі — етану до ізобутану ( $C_2/i\text{-C}_4$ ).

Кількість ізобутану  $i\text{-C}_4$ , який утворюється в процесі дозрівання, зростає швидше, ніж пропану за ідентичних умов, що підтверджується експериментами. Натомість у процесі біодеградації пропан та  $n$ -бутан швидше розкладаються до легших сполук, порівняно із ізобутаном. Аналіз отриманих даних показує, що переважна більшість родовищ регіону розвивалась у напрямі дозрівання, і лише декілька газових покладів демонструють біодеградаційний шлях.

Ще одну оцінку тренду, за яким відбувалась трансформація керогену регіону, ми виконали за оцінкою залежності двох геохімічних показників — відношення метану до етану ( $C_1/C_2$ ) та етану до пропану ( $C_2/C_3$ ) [2]. В результаті виявлено, що частина газових родовищ регіону утворено внаслідок термічного перетворення органічного матеріалу

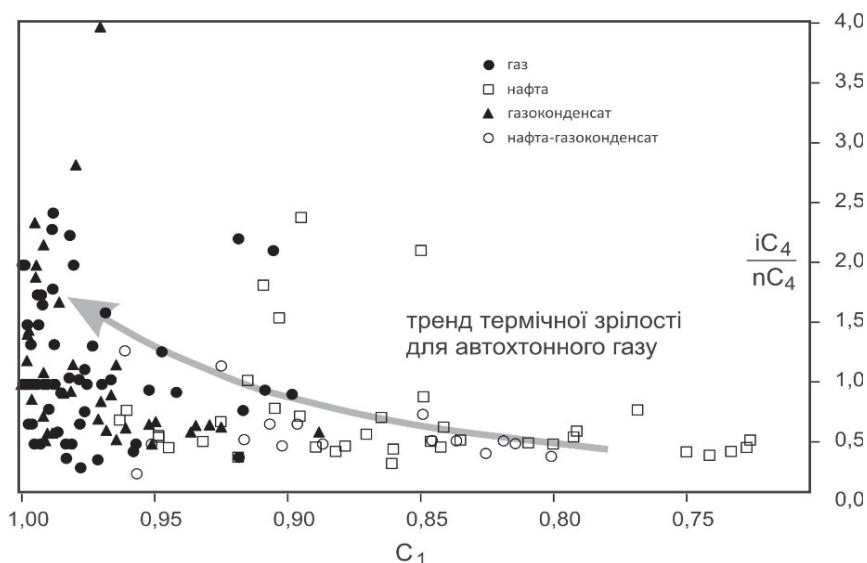


Рис. 1. Залежність коефіцієнту  $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$  від нормалізованого метану для родовищ регіону

покладів нафти, що існували колись, або існують зараз на більших глибинах. Водночас, газоконденсатні родовища, за малим винятком, належать до групи сформованих унаслідок первинної деструкції керогену. Це дає підстави припустити наявність потужного теплового потоку, який сприяв реалізації такого шляху перетворень.

Базисом для визначення метаногенеративної здатності керогену регіону є відомості про відношення коефіцієнту  $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$  до  $C_1$ . Цей показник пропонували в багатьох дослідженнях [3]. Експериментами підтверджено, що існує тенденція зростання відбивної здатності вітриніту розсіяної органічної речовини та співвідношення  $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$  із глибиною залягання газових родовищ. Крім того, зауважено, що ці два показники мають сильну позитивну кореляцію. Отже, для газу, який зосереджено в нафтогазоносному регіоні, в якому їхній склад є виключною функцією термічної зрілості, слід очікувати, що коефіцієнт  $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$  буде позитивно корелювати із сухістю природного газу.

Ми здійснили таку оцінку для родовищ регіону, її результати показано на рис. 1, з якого видно, що газу практично всіх газових і газоконденсатних родовищ досягли термічної зрілості, тоді як для розчинених і вільних газів нафтових покладів та нафто-газоконденсатних родовищ аналогічна

зрілість ще не досягнута. Зменшення значення відношення  $i\text{-C}_4/n\text{-C}_4$  за значної термічної зрілості демонструє вікно пізнього газоутворення.

Кількість метану  $V_{CH_4}$  (л або  $\text{дм}^3$ ), який виділився з одиниці маси (кг) керогену визначена за формулою:

$$V_{CH_4} = V_m (Ae^{0.5/B} + C)(n_{CH_4} / \sum n_i);$$

де  $V_m$  — молярний об'єм ідеального газу ( $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ ),  $A$  і  $C$  — безрозмірні коефіцієнти, які дорівнюють 0,1594 та 0,0494 відповідно,  $B$  — безрозмірне відношення об'ємних часток ізобутану до н-бутану,  $n_{CH_4}$  — об'ємна частка метану в газі та  $\sum n_i$  — сума мольних часток усіх компонентів газової суміші, для яких виконано вимірювання. Ця формула дає надійні результати лише в діапазоні значень  $B$  від 0,3 до 3,5.

В результаті встановлено, що кероген, який був вихідним матеріалом вуглеводнів Бориславо-Покутського нафтогазоносного району, практично вичерпав свій метаногенераційний потенціал. Ділянки максимального катагенетичного перетворення керогену концентруються в районі Гвіздецького та Пасічнянського нафтових родовищ, а також Південно-Гвіздецького нафтогазоконденсатного родовища. Ще один осередок виснаження керогену знаходиться в області з центром близько Північно-Долинського нафтогазоконденсатного та Долинського і Вигодсько-Витвицького нафтових родовищ.

Можна стверджувати, що газогенераційний потенціал керогену більшої частини Бориславо-Покутського нафтогазоносного району є вичерпаним, і формування речовини вуглеводневих родовищ у цій ділянці земної кори вже не відбувається, принаймні з органічної речовини (що не скасовує можливості надходження вуглеводнів із глибоких горизонтів, зокрема абіогенного походження з мантийних осередків). Натомість кероген Більче-Волицького нафтогазоносного району ще зберігає достатній потенціал для генерування легких вуглеводнів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Prinzhofer A., Mello M. R., Takaki T. Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates. *AAPG Bulletin*. 2000. 84, 8. P. 1152—1172.
2. Li J., Li Z., Wang X., Wang D., Xie Z., Li J., Wang Y., Han Z., Ma C., Wang Z., Cui H., Wang R., Hao A. New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases. *Petroleum Exploration and Development*. 2017. 44, 4. P. 535—543.
3. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. Москва: Мир, 1981. 501 с.

## METHANE EMISSION MONITORING OF OPERATING AND CLOSED COAL MINES

*Bezruchko K.A., Prychodchenko O.V., Hladka M.O.*

M.S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics of the NAS of Ukraine,  
Dnipro, Ukraine, gvrvg@meta.ua

Data analysis concerning the methane emission while coal beds developing at "Pivdenno-Donbaska-1" and "Pivdenno-Donbaska-3" mines has been carried out for 10 years. An algorithm has been developed for the forecasting factor of methane emission from the undermined coalrock massif, which consists in establishing generalized values of methane emissions into a mine, calculating specific methane emissions from coal, based on the natural and residual methane content of coal beds that are developed and a rough estimate for the amount of methane emission from the rock massif containing working coal beds.

Methane is the main component of gases in coal fields, and since almost the entire coal-bearing rock mass is saturated with methane, coal production in coal mines during their operation and after the completion of coal-face works is constantly accompanied by the methane emission into the mined-out space. The Institute of Geotechnical Mechanics has developed an original methodology for forecasting methane emissions from undermined coalrock massif [1], which is intended for forecasting methane emissions from live and closed mines in order to evaluate the possibility of its practical industrial production and utilization and prevent it from entering the atmosphere.

Statistical processing of actual data concerning the methane-bearing capacity of coal beds that are developed at the mines of the South-Donbas geological and industrial district of Donbas, as well as volumes of methane releases and coal production in these mines for ten years of their stable operation, presented in [2] are carried out. "Pivdenno-Donbaska-1" and "Pivdenno-Donbaska-3" mines are objects of the research that are located within the boundaries of South-Donbas district. Southern Donbas or South-Donbas geological-industrial district is known as the strip of distribution of Lower Carboniferous sediments on the south-western outskirts of the Donetsk basin. Within the South Donbas district, in the southern zone of small folding, there are two mines "Pivdenno-Donbaska-1" and "Pivdenno-Donbaska-3". These mines analyzed data on methane flow during  $c_{11}$  bed production for 10 years.

"Pivdenno-Donbaska-1" mine. The bed thickness is 1.3 m with a natural gas capacity of 9–11 m<sup>3</sup>/t. Based on the values of coal production and methane flow, a graph of the relationship between these indices was constructed (Fig. 1).

**Fig. 1.** Dependence of methane emissions on coal production at the "Pivdenno-Donbaska-1"

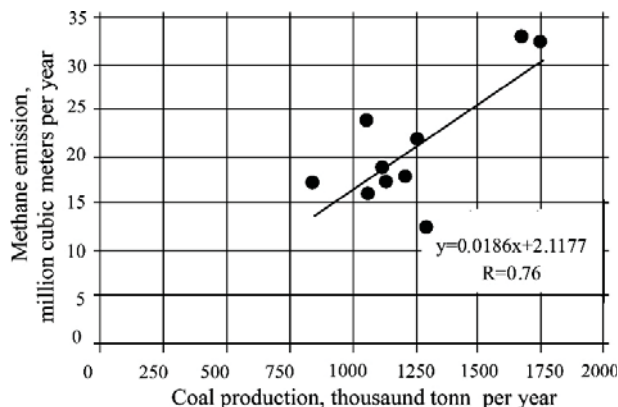
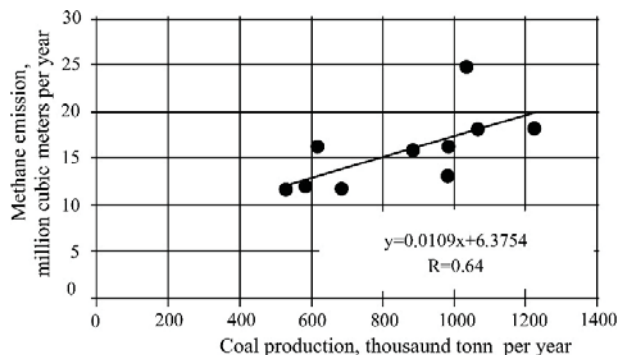


**Fig. 2.** Dependence of methane emission on coal production at the "Pivdenno-Donbaska-3"



The linear correlation coefficient between the volumes of methane flow into the mine workings and the volumes of extracted coal is 0.76 with a reliability of 5.8.

"Pivdenno-Donbaska-3" mine. The bed thickness is 1.65 m with a natural gas capacity of 10—16 m<sup>3</sup>/t. According to the values of coal production and methane emissions, a corresponding graph was also constructed (Fig. 2). The linear correlation coefficient between methane emissions into mine workings and volumes of extracted coal is 0.64 with a reliability of 3.5.

According to the analysis, the annual gas emission in mines is very variable, so for a generalized estimation of stable methane flow into mine workings, the annual volumes of produced coal and annual volumes of released methane for ten years are analyzed in the sequence of their accumulation (Fig. 3, 4).

With such an approach, the correlation coefficients between the accumulated methane emissions into the mine workings and the volumes of produced

coal are 0.99 and they are more reliable. The volumes of methane release characterize the angle of slope of a regression line for the obtained dependences.

The actual arithmetic mean value of annual production at the mine "Pivdenno-Donbaska-1" for ten years is 1243.28 thousand tons. According to the specific emission of methane  $16.9 \text{ m}^3/\text{t}$ , generalized for ten years, with an average annual production of 1243.28 thousand tons, an average of  $21.0 \text{ million m}^3$  of methane is released into the mine every year. It is a gas from the developed coal bed and from the rock massif. The arithmetic mean value of annual production at the mine "Pivdenno-Donbaska-3" for ten years is 861.2 thousand tons. According to the specific emission of methane  $18.3 \text{ m}^3/\text{t}$ , generalized for ten years, with an average annual production of 861.2 thousand tons,  $15.8 \text{ million m}^3$  of gas is released into the mine. With regard to the data presented in [3], such as the volatile-matter content in coal beds, ash content, humidity, and residual methane-bearing capacity, we can calculate methane emissions from the coal bed, which will be equal to its natural gas capacity minus residual methane-bearing capacity. For the mine "Pivdenno-Donbaska-1" the volatile-matter content in coal beds varies between 41.0—42.9%, ash content averages 6.1%, humidity 6.2% [3], and residual methane-bearing capacity, according to [4], is  $1.68 \text{ m}^3/\text{t}$ . Methane emissions from the coal bed at the average natural gas capacity will be equal to  $10 - 1.68 = 8.32 \text{ m}^3/\text{t}$ . Given that the average annual production at the mine is 1243.28 thousand tons, the release of methane from the coal bed during this time will be  $10.3 \text{ million m}^3$ , and from the coalrock massif of  $21.0 - 10.3 = 10.7 \text{ million m}^3/\text{year}$ .

For the mine "Pivdenno-Donbaska-3" the volatile-matter content of coal beds varies between 35.2—42.6%, ash content averages 6.6%, humidity 6.0% [3], so the residual methane-bearing capacity, according to the table data on the determination of residual methane-bearing capacity by the rate of volatile-matter content of coal beds, is  $1.79 \text{ m}^3/\text{t}$ . Thus, methane emissions from the coal bed with an average natural gas capacity will be  $13 - 1.79 = 11.21 \text{ m}^3/\text{t}$ .

Given that the average annual production at the mine is 861.2 thousand tons, the release of methane from the produced coal during this time will be  $9.7 \text{ million m}^3$ , and from the coalrock massif, respectively,  $15.8 - 9.7 = 6.1 \text{ million m}^3/\text{year}$ .

The obtained values of the specific methane emission of the mines of the South-Donbas geological-industrial district allow us to calculate the forecast values of the ingress of gas from the rock mass, taking into account the volumes of methane emission and coal production that have occurred in recent years. Thus, given the annual total methane emissions in the amount of about  $16 \text{ million m}^3$  per year in the mine "Pivnichno-Donbaska 3", and the loss dur-

**Fig. 3.** Dependence of the accumulated volumes of released methane on the accumulated coal production at the "Pivdenno-Donbaska-1"

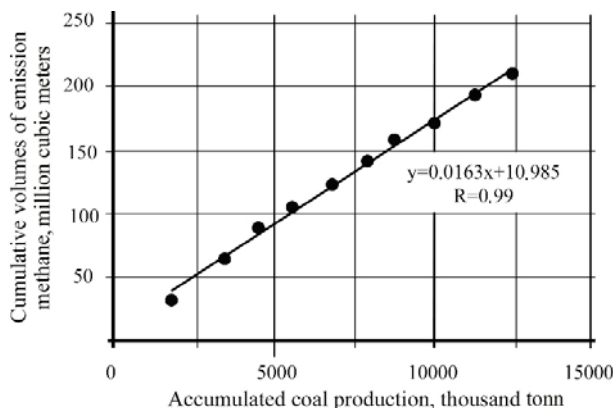
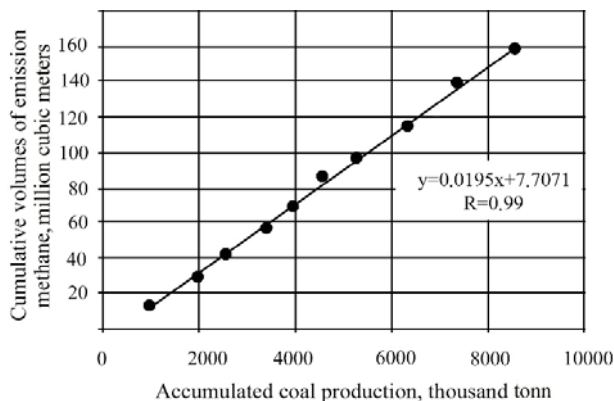


**Fig. 4.** Dependence of the accumulated volumes of released methane on the accumulated coal production at the "Pivdenno-Donbaska-3"



ing this time (20 years) more than 300 million m<sup>3</sup> of gas, which is 8.5% from the total reserves, the term of the possible production of hydrocarbon raw materials from the hydrocarbon massif of the mine can be more than 100 years.

Knowing the annual averaged volumes of coal production and methane flow from the rock massif, it is possible to calculate the value of specific methane emissions separately from the rock massif. For the "Pivdenno-Donbaska-1" mine, it will be 8.6 m<sup>3</sup>/t, or 51% of the total methane supply to the mine. For the "Pivdenno-Donbaska-3" mine, the specific emission from the rock mass is 7.1 m<sup>3</sup>/t, which is almost 39% of the total methane emissions at the mine.

**Conclusions.** Analysis of mining and geological conditions in the development of "Pivdenno-Donbaska-1" and "Pivdenno-Donbaska-3" mines,

located in the territory controlled by Ukraine, showed that the production potential of these mines is favorable for the organization of work on industrial production and utilization of mine methane.

Thus, for the "Pivdenno-Donbasska-1" and "Pivdenno-Donbasska-3" mines the algorithm of forecasting estimation of methane emission from undermined coalrock massif which consists in establishing generalized values of specific methane emissions, determining the specific methane emissions from coal. For this, we take into account natural and residual methane-bearing capacity of coal beds, which are developed and approximately estimate volumes of methane emissions from the rock mass surrounding the working coal beds.

The projected volumes of methane flow can be corrected with the consideration of the current data on coal production, or its absence and the established values of specific methane emissions, which will ensure safe mining conditions at operating mines and after mining to evaluate the prospects of its industrial production from the undermined space of the abandoned mine.

#### REFERENCES

1. Lukinov V.V., Bezruchko K.A., Zhykalyak M.V., Prykhodchenko O.V., Berdyk H.O. Forecast of methane emission from the undermined coalrock massif. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2020. № 178) 4). P. 17—23.
2. Triplet D.R., Filippov, A.E., & Pisarenko, A.A. Methane of coal deposits of Ukraine: production and investment potential of the mines of Donbass. Kyiv: Logos, 2000.
3. Antsiferov A.V., Golubev A.A., Kanin V.A., Tirkel M.G., Zadara G.Z., Uziyuk V.I., Antsiferov V.A., Suyarko V.G. Gas content and methane resources of coal basins in Ukraine. Donetsk: Veber, 2009. 456 p.
4. NPAOP 10.0-7.08-93. Rukovodstvo po proektirovaniyu ventilyatsii ugolnykh shakht. 3. 1993. Retrieved from: [http://pdf.sop.zp.ua/npaop\\_10\\_0-7\\_08-93.pdf](http://pdf.sop.zp.ua/npaop_10_0-7_08-93.pdf)

UDC 504.064.2.001.18

## NEW DATA ON LONG-DISTANCE RADON MIGRATION

*Starodubets K., Dubosarskiy V.*

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, starodubets.kirill@ukr.net, dvr2569@ukr.net

The results of long-term research work of the Institute of Geological Sciences, NAS of Ukraine on radonometric surveys at 8 sites within different tectonic elements of Ukraine on a total area of about 3.5 thousand km<sup>2</sup> are presented. It has been established that radon



gas in most of the cases has strong positive correlation coefficients with carbon dioxide. The correlation coefficients of radon with other gases are negative or weak positive. It is noted that recorded radon anomalies are confined geologically to faults. The assumption made is that the carrier gas for radon in all cases is carbon dioxide.

Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ), an alpha-emitting noble gas, is produced in the radioactive decay series of uranium ( $^{238}\text{U}$ ). Being a gas it has the ability to migrate from its source, mainly upwards. The presence of radon, away from its uranium source, is controlled by a combination of its emanation power, its mobility, and by its half life (3.8 days). This unique combination of features underlies the interest in radon as a geochemical and geophysical tracer [1].

Currently, the task of identifying and mapping areas of potential radon risk associated with increased emanation of radon from the geological environment is becoming more and more urgent, because of radon can accumulate in buildings and its radioactive decay particles can enter the body by inhalation and has been linked to an increase in the risk of developing lung cancer [2]. The processes of radon emanation into the pores and cracks of rocks, its transport in the geological environment are being studied all over the world [2, 3, 4, 5]. Traditionally, rocks and friable deposits with high concentrations of uranium, as well as active tectonic faults and geodynamically active zones, characterized by increased permeability of the geological environment, in which convective transport of radon to the surface is possible, are considered sources of increased radon emanation [6]. However, the conditions and regularities of radon migration, as well as in general, the processes that contribute to the migration of gases in fault zones, have not been studied enough.

Radonometric surveys, the processing results of which are presented by the authors, were carried out within the framework of long-term research works of the Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine. The method of sampling and the research methodology are described in detail in the works [6, 7].

The authors analyzed the results of radonometric surveys at 8 sites within different tectonic elements of Ukraine on a total area of about 3.5 thousand  $\text{km}^2$ .

Table 1 presents the results of 8 research sites, for each the maximum value of the radon indicator, the background value of the radon indicator by area, Pearson's correlation with carbon dioxide. The research area and the number of measurement points are also indicated.

Site 1 — Kolomyia district of Ivano-Frankivsk region, Boryslav-Pokut zone of the Precarpathian depression. Site 2 — Mukachevo district of Zakarpattia region, Krosnen zone of the Folded Carpathians. Site 3 — Berehove

district of Zakarpattia region, Zakarpattia depression. Site 4 — Izyum district of Kharkiv region, northern edge of the Dnieper-Donetsk depression. Site 5 — Myrhorod district of Poltava region, the central part of the Dnieper-Donetsk depression. Site 6 — Cherkasy District of Cherkasy Oblast and Kropyvnytskyi District of Kirovohrad Oblast, Kirovohrad tectonic Block, Ukrainian Shield. Site 7 — Chervonograd district of Lviv region, Lviv-Volyn coal basin. Site 8 — Pokrovsk district of Donetsk region, Donetsk coal basin.

Table 1. Results of radonometric surveys

| Site | Research area and number of observation points | $\frac{Rn, \max \text{ Bq/dm}^3}{Rn, \text{ background value}}$ | Pearson correlation coefficient (r) |
|------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1    | 72km <sup>2</sup> , 107 op                     | $\frac{237,7}{25,81}$                                           | 0,47 (CO <sub>2</sub> )             |
| 2    | 96 km <sup>2</sup> , 324 op                    | $\frac{321,9}{6,1}$                                             | 0,27 (CO <sub>2</sub> )             |
| 3    | 15 km <sup>2</sup> , 100 op                    | $\frac{40,4}{6,2}$                                              | 0,86 (CO <sub>2</sub> )             |
| 4    | 26 km <sup>2</sup> , 409 op                    | $\frac{37,5}{4,4}$                                              | 0,76(CO <sub>2</sub> )              |
| 5    | 213 km <sup>2</sup> , 248 op                   | $\frac{63,6}{22,6}$                                             | 0,60 (CO <sub>2</sub> )             |
| 6    | 1950 km <sup>2</sup> , 181 op                  | $\frac{33,7}{2,33}$                                             | 0,61 (CO <sub>2</sub> )             |
| 7    | 1144 km <sup>2</sup> , 101 op                  | $\frac{24,5}{3,8}$                                              | 0,11 (CO <sub>2</sub> )             |
| 8    | 36,3 km <sup>2</sup> , 112op                   | $\frac{325,8}{21,35}$                                           | 0,80 (CO <sub>2</sub> )             |

Based on the results of the research, it was established that radon gas in most of the cases has strong positive correlation coefficients with carbon dioxide. At the research site7 ( $r_{Rn-CO_2} = 0.11$ ), the correlation values of radon with carbon dioxide is positive weak, the causes of this phenomenon need further research. The correlation coefficients of radon with other gases, which were researched (He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, I C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, iC<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, nC<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) are negative or weak positive.

Recorded radon anomalies, regardless of the area of research and the time of year of research, are confined geologically to faults. Moreover, it was noted that the intensity of the radon anomaly is directly proportional to the intensity of the fault zone within which the observations took place.

On the basis of the conducted research and relying on the fact that the high molecular weight of  $^{222}\text{Rn}$  excludes the possibility of its spontaneous subvertical movement, and other carrier gases are necessary for migration [2], it can be assumed that the carrier gas for radon is carbon dioxide. In this way the migration distance of radon gas is longer than it is considered and is not limited only by emanations from the ground cover.

#### REFERENCES

1. Steinitz G., Vulkan U., Lang B., Gillat A., Zafir H. Radon emanation along border faults of the rift in the Dead Sea area. *Israel Journal of Earth Sciences*. 1992. 41: 9—20.
2. Appleton J.D., Daraktchieva Z., Young M.E. Geological controls on radon potential in Northern Ireland. *Proceedings of the Geologists Association*. 2015. 126: 328—345. <https://doi.org/10.1016/j.pgeola.2014.07.001>.
3. Neznal M., Neznal M. Analysis of problems and failures in the measurement of soil-gas radon concentration. *Radiation Protection Dosimetry*. 2014. 160: 214—216. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu088>
4. Appleton J.D., Cave M.R., Miles J.C., Sumerling T.J. Soil radium, soil gas radon and indoor radon empirical relationships to assist in post-closure impact assessment related to near-surface radioactive waste disposal. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2011. 102: 221—234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.09.007>
5. Mogro-Campero A., Fleischer R.L. Subterrestrial fluid convection: A hypothesis for long-distance migration of radon within the earth. *Earth and Planetary Science Letters*. 1977. 34: 321—325. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(77\)90017-6](https://doi.org/10.1016/0012-821x(77)90017-6)
6. Багрій І.Д. Розробка геолого-структурно-термо-атмогеохімічної технології прогнозування пошуків корисних копалин та оцінки геоекологічного стану довкілля. Київ: Логос, 2013. 511 с.
7. Багрій І.Д. Впровадження новітніх технологій та апаратурних комплексів для вирішення пошукових і геоекологічних проблем (вуглеводні, водень, підземні води). Київ: Фоліант, 675 .2018 с.

# ПЕТРОЛОГІЯ

УДК 549:552.111:550.4:552.333.5 (477.8)

## ТУФИ БАБИНСЬКОЇ СВІТИ ТРАПОВОЇ ФОРМАЦІЇ ЗАХІДНОЇ ВОЛИНИ: ПЕТРОГРАФІЯ, ПЕТРОХІМІЯ, ГЕНЕТИЧНЕ І ПРИКЛАДНЕ ЗНАЧЕННЯ

*Бацевич Н.В.<sup>1</sup>, Наумко І.М.<sup>1</sup>, Федоришин Ю.І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
м. Львів, Україна, natalja\_bats@ukr.net, naumko@ukr.net

<sup>2</sup>Львівське відділення УкрНДІгазу, м. Львів, Україна

## TUFFS OF BABYNO SUITE OF CONTINENTAL FLOOD BASALT OF THE WESTERN VOLYN: PETROGRAPHY, PETROCHEMISTRY, GENETIC AND APPLIED SIGNIFICANCE

*Batsevych N.V.<sup>1</sup>, Naumko I.M.<sup>1</sup>, Fedoryshyn Yu.I.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS  
of Ukraine, Lviv, Ukraine, natalja\_bats@ukr.net, naumko@ukr.net

<sup>2</sup>Lviv branch of the Ukrainian Gas Research Institute, Lviv, Ukraine

The mineral composition, petrographic and petrochemical features of Babyno suite of tuffs of Volyn series of Ediacaran continental flood basalts of the Western Volyn were analyzed, new data were obtained on the course of the process of native copper ore formation in the tuffs, and the peculiarities of the distribution of native copper in them were studied. Emphasis is placed on the enrichment of native copper in tuffs of gray-green color, and possible options for explaining such an association are given. The genetic and applied significance of Babyno suite tuffs has been clarified.

Пірокластичні породи значно поширені у мінеральних комплексах України [1]. Визначальне місце займають продукти експлозивної діяльності і в складі трапової формації Західної Волині [2], насамперед, це осадово-вулканогенна волинська серія [3, 4], складена базальтами в асоціації з туфами, туфітами і туфобрекчіями, сформованими у процесах інтенсивного ранньоедіакарського вулканізму. За оновленою стратиграфічною схемою неопротерозою Волино-Поділля в розрізі волин-

ської серії виділяють п'ять світ (знизу вгору) [5]:

1) горбашівська гравеліто-пісковикова з домішками пірокластики (15—60 м);

2) заболотівська базальтова з прошарками туфів (0—345 м);

3) бабинська туфова з окремими потоками базальтів і пізолітів (90—235 м);

4) лучичівська складена кількома (до п'яти) покривами базальтів, розшарованих пачками лавокластичних брекчій (0—117 м);

5) ратненська базальтова зі шлейфами лавокластичних брекчій, горизонтами туфів, туфітів і туфоконгломератів (50—195 м).

**Об'єкт досліджень** — бабинська ефузивно-пірокластична світа ( $V_1bb$ ), яка вирізняється серед стратифікованих одиниць волинської серії значною перевагою експлозивного матеріалу. Вона згідно залягає на заболотівській світі і перекривається лучичівською світою. Безпосередньо на денну поверхню її відклади виходять на північ і північний захід від м. Камінь-Каширський. Специфічний склад і значне поширення світи у межах регіону зумовили вивчення туфів як важливих складових бабинської світи в генетичному і прикладному аспектах.

У результаті **петрографічних досліджень** визначено, що туфи пелітові, алевроитові, рідше псамітові, псаміто-псефітові та алевроито-пелітові, червоно-коричневого та зеленкувато-сірого забарвлення. Структури літо-кристало-вітрокластичні, текстура переважно безладна, пориста, інколи шарувата. Часто трапляються мигдалини округлої форми діаметром 1,0—1,5 см, вивпнені палагонітом, цеолітами, халцедоном і іншими вторинними мінералами.

Туфи складені переважно уламками вулканічного скла, менше — уламками базальтів і окремими кристалами моноклінного піроксену, плагіоклазу та рудних мінералів. Зрідка трапляються снопоподібні агрегати стильбіту, хлорит-сметитові агрегати, у пришліфовках виявлено самородну мідь. Характерною ознакою туфів є низький вміст у них акцесорних мінералів, представлених поодинокими зернами циркону, апатиту, рутилу і бариту. Цемент базального і порового типу, найпоширенішими вторинними мінералами є монтморилоніт, хлорит, а також анальцим та інші цеоліти. Інколи у складі цементу присутній халцедон.

**Мінералогічні дослідження.** З огляду на те, що більшість мінералів у бабинських туфах присутні у тонкодисперсній фракції, для дослідження їхнього мінерального складу було застосовано *рентгенофазовий аналіз*. У результаті рентгенометричних досліджень [6] пелітової фракції чер-

воно-бурих і сірувато-зелених туфів діагностовано її мінеральний склад: глинисті мінерали (сметит, хлорити, гідролюда), анальцим, ломонтит, мезоліт (вперше виявлено), пірит, гематит, гетит, кварц, моноклінний піроксен, плагіоклаз, калієвий польовий шпат, іліт.

Аналіз отриманих результатів дав можливість з'ясувати, що сірувато-зелені туфи містять меншу кількість гетиту, гематиту, але більше хлориту, монтморилоніту, ломонтиту і анальциму, ніж червоно-бурі пірокласти. Саме наявністю гетиту й гематиту зумовлено забарвлення червоно-бурих туфів.

**Петрохімічні дослідження.** Перерахунки були здійснені за методом А.А. Маракушева (метод протонного еквівалента  $\Delta Z$ ), що призначений для зіставлення мінералів і гірських порід на основі розрахункових величин спорідненості до протону і запропонований як метод петрохімічних перерахунків на термодинамічній основі [7]. Петрохімічні перерахунки виконано за результатами аналізування туфів червоно-бурого і сірувато-зеленого забарвлення з різних глибин (за розрізом свердловини 4492). З'ясовано, що енергетичний пай порід із глибиною збільшується, однак він відрізняється для червоно-бурих і сірувато-зелених туфів: для перших становить 800 кДж, для других — 1250 кДж.

За даними петрохімічних перерахунків визначено еквівалентні формули порід (наведено середнє значення) для червоно-бурих і сірувато-зелених туфів:  $0,01 (K_{0,4}Na_{3,3}Ca_{1,3}Mg_{2,2}Mn_{0,02}Fe^{+2}_{0,9}Fe^{+3}_{2,3}XAl_{5,1}Ti_{0,4}Si_{15,6}C_0P_{0,04}O_{50})$  і  $0,01 (K_{1,1}Na_{2,3}Ca_{1,9}Mg_{3,9}Mn_{0,08}Fe^{+2}_{1,3}Fe^{+3}_{2,9}XAl_{5,1}Ti_{0,4}Si_{15,2}C_0P_{0,04}O_{50})$  відповідно.

Привівши величину  $\Delta Z$  гірської породи до одного протону, ми встановили, що сірувато-зелені туфи більш основні. За еквівалентними формулами порід виявлено, що у сірувато-зелених туфах збільшується кількість  $Fe^{+2}$ . Добре також видно, що сірувато-зелені туфи вміщують приблизно удвічі більше Mg. У туфах Mg присутній у хлоритах, чим і зумовлене забарвлення сірувато-зелених туфів, які також більше насичені K. Вміст інших елементів істотно не змінюється у різних за забарвленням туфах.

Побудувавши варіаційні криві на основі результатів петрохімічного аналізу туфів бабинської світи, ми встановили зміну вмісту хімічних елементів із глибиною. Вміст  $SiO_2$  з глибиною збільшується, бо зростає окварцування порід, вміст закисного заліза збільшується, а окисного зменшується. Вміст мікроелементів змінний.

Слід зазначити, що концентрації самородної міді істотно збільшуються у туфах сірувато-зеленого забарвлення порівняно із червоно-бурих туфами, наприклад, за розрізом св. 4558, досягаючи 4800 г/т (гли-

бина відбору 225 м) і 2490 г/т (глибина відбору 210,4 м). Отже, самородна мідь може бути індикатором забарвлення. Загальновідомо, що наявність у полум'ї сполук міді надає йому зеленого забарвлення, і соляна кислота разом із самородною міддю ( $\text{HCl} + \text{Cu}$ ) дає зелене забарвлення полум'я. Враховуючи, що первинний матеріал для туфів утворювався внаслідок вулканічних вибухів за умов високої температури і кислого середовища, можна припустити, що саме присутність сполук міді забарвлює туфи у зелений колір, тому у туфах сірувато-зеленого забарвлення є вищі концентрації самородної міді. Інший варіант пояснення: оскільки туфи зеленого кольору більш основні, то в їхньому утворенні брала участь магма з іншого джерела (більш основний склад і насиченість  $\text{Cu}$ ).

**Генетичне значення.** Пірокластичні відклади серед вулканічних утворень завжди відіграють роль своєрідних реперів, які символізують певні етапи утворення та становлення вулканічних товщ і формацій загалом. Аналогічне значення мають ці утворення й у складі трапової формації Західної Волині. Особливу зацікавленість викликають пізолітові туфи, які були виявлені в межах бабинської світи і мають вагоме генетичне значення [8, 9]. Їхні знахідки надають важливу інформацію для палеовулканогенних і палеогеографічних реконструкцій [10]: зокрема наявність туфів вказує на нагромадження автохтонної тефри зі своєрідною текстурою і розташовані вони в межах проміжної або віддаленої зони виверження. Присутність у товщі порід відкладів цього генетичного типу свідчить про вулканічний вибух в субаеральних умовах і вказує на наземну (або ж плитководну морську) ситуації седиментації [11], зазвичай поблизу центрів виверження.

**Прикладне значення.** Перспективні сфери використання цеоліт-сметитових туфів Західної Волині: в *сільському господарстві* — як мінеральне добриво, стабілізатор рослинного живлення, для зберігання насіння; в *будівельній індустрії* — для виготовлення цегли, черепиці, керамічної плитки, цементу, керамзиту, як пігменти для фарб і кольорових бетонів; у *природоохоронних заходах* — для меліорації радіоактивно-забруднених ґрунтів та очистки стічних вод від  $\text{NH}_4$ ; як *в'язучі матеріали* ґ для окатування руд і добрив.

Корисні копалини у трапах просторово й генетично тісно пов'язані, тому доцільність їхнього комплексного видобутку і переробки не викликає сумнівів. До найперспективніших для такого освоєння із розвіданих родовищ можуть бути віднесені родовища Рафалівського поля, у породних комплексах якого вдало поєднуються базальти, цеоліт-сметитові туфи, самородна мідь і супутні метали, виробне каміння.

Концентрації розсіяно-вкрапленої міді в базальтах і туфах не часто перевищують 0,3 %. Проте, враховуючи стратиформний характер, значне поширення й наявність потужних рудовмісних інтервалів (до 7—8 м), цей тип зруденіння слід вважати перспективним на виявлення покладів руд із відносно низьким вмістом міді, але зі значними її ресурсами і запасами.

Необхідність детального дослідження самородної міді, пов'язаної з основними ефузивами Західної Волині [2, 4], і комплексу мінералів, що супроводжують мідь, та особливостей процесу утворення мідного зруденіння, визначається тим, що в низці регіонів подібні родовища мають велике практичне значення (наприклад, загальновідома трапова формація на півострові Ківіно (Мічіган, США) чи перспективні трапи Декану (Індія), на які звернули увагу лише нещодавно [12]).

*Велика вдячність Я.О. Косовському за наданий кам'яний матеріал.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Ткачук Л.Г. (отв. ред.). Пирокластические породы Украины. Киев: Наук. думка, 1977. 156 с.
2. Лазаренко Є.К., Матковський О.І., Винар О.М., Шашкіна В.П., Гнатів Г.М. Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині. Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1960. 510 с.
3. Лазаренко Є.К., Воловник Б.Я. Нові дані про будову вулканогенної товщі волинської серії західної окраїни Руської платформи. *Геол. журн.* 1969. 29, № 1. С. 12—22.
4. Приходько В.Л., Косовский Я.А., Иванив И.Н. Перспективы меденосности вулканогенных образований волинской серии Луковско-Ратновской горстовой зоны. *Геол. журн.* 1993. № 4. С. 138—143.
5. Мельничук В., Мельничук Г. Оновлена стратиграфічна схема неопротерозою Волино-Поділля. *Проблеми геології України: Зб. наук. пр. за результатами XIII Всеукр. наук. конф.* (Львів, 3—5 жовтня 2022 р.). Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2022. С. 36—45.
6. Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск: Наука, 1986. 128 с.
7. Степанов В.Б., Генералова Л.В., Дворжак Т.С. Методичні вказівки з лабораторних занять з курсів "Аналіз петрохімічних даних" і "Геодинамічні реконструкції". Частина 1. Львів, 2013. 44 с.
8. Нестерович Н.В., Косовский Я.А., Наумко И.М., Федоришин Ю.И. Пирокластические пизолиты трапповой формации северо-западной Волины (Луковско-Ратновская горстовая зона). *Отечественная геология.* 2014. № 1. С. 41—47.
9. Нестерович Н.В. Геохімія флюїдів середовища формування міденосних парагенезів у вулканітах трапової формації зони зчленування Волинського палеозойського підняття і Волино-Подільської монокліналі: автореф. дис. ... канд. геол. наук (д-р філос.). Львів, 2014. 20 с.
10. Котова Л.Н. Пепловые лапилли из девонской вулканогенно-осадочной серии хребта Тарбагатай. *Литология и полезные ископаемые.* 1966. № 2. С. 58—64.



11. Ботвинкина Л.Н. Генетические типы отложений областей активного вулканизма. *Труды ГИН АН СССР*. Вып. 263. Москва: Наука, 1974. С. 108—116.

12. Alexander P.O. & Thomas H. Copper in Deccan Basalts (India): review of the abundance and patterns of distribution. *Boletín del Instituto de Fisiografía y Geología*. 2011. 79—81. P 107—112.

УДК 552.57: 551.735 (477.8)

## **РОЗСІЯНА ОРГАНІЧНА РЕЧОВИНА ВУГЛЕВМІСНИХ ПОРІД ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКОГО БАСЕЙНУ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ГАЗОНОСІСТЬ ВУГЛЕНОСНОЇ ТОВЩИ**

*Бучинська І.В.*

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна,  
ibuchynslka@ukr.net

## **DISPERSED ORGANIC MATTER OF COAL-BEARING ROCKS OF THE LVIV-VOLYNIA BASIN AND ITS INFLUENCE ON THE GAS POTENTIAL OF THE COAL-BEARING SERIES**

*Buchynska I. V.*

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the of NAS  
of Ukraine, Lviv, Ukraine, ibuchynslka@ukr.net

Dispersed carbonized organic matter (DOM) of rocks of various lithotypes of the coal-bearing stratum of the Lviv-Volyn basin is characterized. Gas-generating POR is concentrated in lithological differences of various facies types of continental and transitional from continental to marine groups of rocks. The gas potential of coal-bearing rocks is determined by the total capacity of two types of collectors: the pore space of the rocks and the sorption capacity of DOM. The sorption properties of DOM can partially compensate for the total gas carrying capacity of the stratum with an increase in the degree of catagenesis of the rocks.

Загальний сучасний газогенераційний потенціал вугільних родовищ є результатом протилежно направлених процесів — метаморфогенного газоутворення і природної міграції газів із глибинних горизонтів до поверхні Землі. Джерелом вуглеводневих газів метаморфогенного походження є концентрована у вугільних пластах і пропластках (КОР) та розсіяна (РОР) у вуглевмісних породах вуглефікована органічна речовина рослинного походження. Газогенераційний потенціал вугільних пластів визначається ємністю вугілля, тобто здатністю насичуватись

газами, яка залежить від структури вугілля, ступеня його метаморфізму, температури і тиску. На склад і кількість захороненої в осадових породах органічної речовини (ОР) впливають фаціальні умови нагромадження, пов'язані з палеоландшафтами областей седиментації, що визначається динамікою тектонічних рухів [1]. У континентальних вугленосних формаціях гумідної зони [2] захороняються різні за складом і формою нагромадження ОР: від суттєво гумусового в концентрований формі (болотні фації) до гумусового і сапропелевого в розсіяній формі у відкладах центральних частин великих прісноводних водоймищ.

Дослідження РОР у породах вуглевмісних товщ допомагає дати оцінку газогенераційного потенціалу вуглеводневих газів у період седиментогенезу в торф'яних болотах і на різних стадіях вуглефікації в надрах Землі. Кількість окремих рослинних решток є досить значною і, враховуючи значну потужність та площу поширення вугленосних відкладів, можна вважати, що маса розсіяної органічної речовини близька, а можливо й більша за масу вугільної речовини, сконцентрованої у вугільних шарах і прошарках.

Наявність вуглефікованого детриту, розсіяної чи концентрованої органічної речовини в породах певних фаціальних відмін є однією з ознак процесів літогенезу. Розсіяна вуглефікована органічна речовина наявна у всіх літологічних типах порід — від вапняків до грубозернистих гравелітових пісковиків. Лише в конгломератах і гравелітах обвуглених рослинних залишків не виявлено. Загалом розсіяна органіка міститься більше ніж у 80 % порід вугленосної формації Львівсько-Волинського басейну (ЛВБ) [3]. У більшості літогенетичних типів порід вугленосної формації ЛВБ збереженість рослинних залишків погана, недостатня для встановлення родової належності.

Умовна межа між концентрованою формою знаходження (пласти, прошарки, лінзи вугілля) і розсіяної вуглефікованої органічної речовини виконана за вмістом органічної речовини в породі, що складає 20 % [4]. Для концентрованих форм, % ОР: більше 50 — вугілля, 50—20 — вуглисті і горючі сланці. Для розсіяної органіки, %: 20—10 — вуглисті гірські породи, менше 10 — гірські породи.

Розглянемо наявність і види РОР порід вугленосної товщі ЛВБ з урахуванням їхньої фаціальної належності.

Для групи морських фацій рослинні рештки не є характерними і, якщо трапляються, то в дуже незначній кількості. Максимальною кількістю рослинних залишків (великі і дрібні стигмарії та апендиксопо-

дібні корінці) характеризуються відклади глинисто-алевритових осадів заболочуваних прибережно-морських рівнин, вуглисто-глинистих осадів боліт, що заливаються (група континентальних болотних фацій) і глинисто-алевритових та піщаних осадів приморських озер (група перехідних фацій). У решті фаціальних відмін рослинні залишки поганої збереженості. Характерною є наявність вуглефікованого детриту в тій чи іншій кількості. Вуглевмісні породи (пісковики, алевроліти, аргіліти) характеризуються наявністю дисперсно-розсіяної органічної речовини чи грубого вуглефікованого детриту. Найдрібніші частинки тісно пов'язані з мінеральною складовою глинистого цементу піщаних порід. До РОР у пісковиках і алевролітах також належать уламки рослинних тканин (до 0,5 мм).

Поширення в стратиграфічному розрізі рослинного матеріалу різне [2]. В утвореннях турнейського ярусу кількість його незначна і становить перші частки відсотка. У візейському ярусі основна маса розсіяної органіки знаходиться у бітумінозних вапняках і аргілітах і лише незначна її частина — у вигляді детриту. У породах серпуховського ярусу органічний матеріал присутній приблизно в однаковій кількості як у вигляді детриту, так і у вигляді бітумів у бітумінозних вапняках. У розрізі башкирського ярусу обвугленої органіки значно менше, ніж у попередніх ярусах, становить вона тут перші частки відсотка, але у вигляді детриту її більше, ніж у вигляді бітуму.

Найвищий вміст рослинних решток, як показали детальні літологічні дослідження [2, 5—7], є в аргілітах — від 0,05 до 8,27 (середнє 3,5 %), де рослинний детрит складений пелітоподібними обвугленими рослинними часточками і бітумами. Розташовується він нерівномірно, часто пошарово, рідше — скупченнями у вигляді гнізд, або збагачує деякі прошарки. Тонкодисперсна вуглефікована органічна речовина утворює плями або згустки неправильної форми.

В алевролітах рослинний обвуглений детрит знаходиться в кількості 0,01—3,39 % (в середньому приблизно 2 %), розташовується рівномірно, пошарово або безладно. Тонкодисперсна органічна речовина в багатьох випадках поширена рівномірно по всій породі і надає їй подекуди бурого забарвлення.

У пісковиках вміст рослинних решток незначний і коливається в межах 0,01—0,96 %. Трапляються поодинокі лінзи пісковіку, збагачені ними до 1,0—1,8 % (середнє значення приблизно 0,9 %). Величина вмісту органіки зростає зі зменшенням розміру фракції. Рослинний

матеріал у вигляді видовжених бурувато-темних утворень розподіляється по всій породі рівномірно або у вигляді прошарків потужністю до 0,2 мм утворює скупчення разом із теригеною слюдою. В дрібно-зернистих пісковиках присутнє тонко-мікрошарувате перешаровування смуг, збагачених органікою і відносно чистим кварцовим матеріалом. Наявність POP характерніше для пісковиків континентальних і перехідних груп фацій [8].

У вапняках зрідка трапляються вуглефіковані рослинні залишки (від шламу до фітоклстів розміром до 1—2 мм). У випадку залягання пласта вапняку на вугільних пластах у нижній його частині інколи присутні скупчення дрібних вуглефікованих уламків рослин у кількості до 3 %.

Форма залягання вуглефікованих рослинних залишків різна. Стигмарії розташовуються переважно горизонтально, а різифори, що відходять від них, січуть площини нашарування порід під різними кутами [9]. У підшві вугільних пластів різифори часто утворюють масові пошарові скупчення. Стовбурні частини, стебла і листя розташовуються горизонтально. Рослинний детрит концентрується у формі верствочок і прошарків, підкреслюючи шаруватість вуглевмісних порід. Значно поширене також невпорядковане розташування окремих рослинних залишків і детриту, особливо характерне для верхньої вугільної підформації.

Для визначення маси POP використано оцінки середньостатистичних значень параметру  $C_{\text{орг}}$ . Вміст POP у породах дещо більший за величину  $C_{\text{орг}}$ , але закономірності розподілу цих величин аналогічні. Для вугленосних формацій характерною рисою є значний діапазон вмісту органічного вуглецю як в одних і тих самих породах, так і в різних літологічних типах.

Наявність у вуглевмісних породах вуглефікованого матеріалу (POP) зумовлює специфічність колекторів вугленосних відкладів і відмінність їх від порід-колекторів газових родовищ [4, 8]. Останні представлені лише одним (гранулярним або тріщинно-поровим) типом колектора. Вугленосні відклади характеризуються двома типами колекторів, що мають різне походження. Один із них — це ємність порового (порово-тріщинного) простору порід, що наближає їх до колекторів газових родовищ. Другий тип колектора — це сорбційна ємність вуглистих включень у породах. Газоносність вугленосних порід визначається сумарною ємністю двох типів колекторів: порового простору порід і сорбційної здатності POP.

Отже, газогенераційна РОР зосереджена в літологічних відмінах різних фаціальних типах континентальної та перехідної від континентальної до морських груп порід. Відносна кількість РОР збільшується зі зменшенням гранулометричних показників (від пісковиків до аргілітів).

Основними породами-колекторами вугленосної товщі є пісковики і алевроліти різних фаціальних відмін. Зі збільшенням ступеня катагенезу порід їхні гранулярні колекторські властивості погіршуються через зниження пористості. Сорбційні властивості РОР можуть частково компенсувати загальну газонасність товщі. Урахування кількості РОР і його типу (рослинні рештки, детрит), визначення літолого-фаціального типу порід є необхідною умовою для характеристики газонасності вуглевмісної товщі.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Жемчужников Ю.А., Яблоков В.С., Боголюбова Л.И. и др. Строение и условия накопления основных угленосных свит и угольных пластов среднего карбона Донецкого бассейна. Москва: Изд-во АН СССР, 1959. Ч. 1. 332 с.; 1960. Ч. 2. 347 с.
2. Шульга В.Ф., Лелик Б.И., Гарун В.И. Атлас литогенетических типов и условия образования угленосных обложений Львовско-Волинского бассейна / отв. ред. А.Я. Радзивилл. Киев: Наук. думка, 1992. 176 с.
3. Шульга В.Ф., Здановски А., Зайцева Л.Б. и др. Корреляция карбоновых угленосных формаций Львовско-Волинского и Люблинского бассейнов / отв. ред. А.Я. Радзивилл. Киев: Варта, 2007. 427 с.
4. Майборода А.А., Анциферов В.А. Газогенерирующее рассеяное органическое вещество и его распределение в угленосных формаціях Донбасса. *Наук. праці УкрНДМІ НАН України*. 2007. № 1. С. 21—38.
5. Бобровник Д.П. Петрографія осадово-продуктивної товщі карбону Львівсько-Волинського вугільного басейну. Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1960. 122 с.
6. Бобровник Д.П., Болдирева Т.О., Іщенко А.М. та ін. Львівсько-Волинський кам'яновугільний басейн / відп. ред. П. Л. Шульга. Київ: Вид-во АН УРСР, 1962. 145 с.
7. Бартошинская Е.С., Бык С.И., Муромцева А.А., Сывый М. Я. Угленосные формации карбона юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы. Киев: Наук. думка, 1983. 172 с.
8. Бучинська І.В. Літологічний склад, колекторські властивості та газонасність пісковиків кам'яновугільного віку Львівсько-Волинського вугільного басейну (поле шахти Тяглівецька № 1). *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2010. № 2 (151) С. 30—35.
9. Бик С.І., Мартюк К.М. Розподіл концентрованої органічної речовини в кам'яновугільних відкладах Львівсько-Волинського басейну. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 1992. № 3 (80). С. 62—67.

## **МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТУРМАЛІНУ З ПОРІД ТЕРНОВСЬКОЇ СТРУКТУРИ (КРИВОРІЗЬКА)**

***Великанова О.Ю.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, [olgavel19@gmail.com](mailto:olgavel19@gmail.com)

## **MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF TOURMALINE OF THE TERNOVSKA STRUCTURE (KRYVY RIG ZONE)**

***Velykanova O.Yu.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [olgavel19@gmail.com](mailto:olgavel19@gmail.com)

Tourmaline, discovered in the Ternovska structure, has been investigated mineralogically. The structure is probably a meteoritic crater, although a volcanogenic origin can also be supposed. Tourmaline is associated with graphite, quartz, apatite and K-feldspar. Tourmaline occurs as numerous  $0.05\text{--}1.0 \times 0.1\text{--}0.2$  mm dravite crystals in quartz-graphite schists. The observed tourmaline has atypical microstructures of two orthogonal fracturation systems. The investigated tourmaline is probably of metamorphic origin, although crystallisation and/or deformation from impact occurred can be also suggested.

Досліджено мінеральний склад зразків порід з Тернівської ділянки (Веселі Терни) Криворізької області в Дніпропетровській області. Порооди ділянки представлені брекчієвидними утвореннями, подібними до вулканогенних нашарувань [2]. Одні дослідники вважають, що ці породи утворились у процесі ударно-метеоритного явища (астроблема) [1, 4], інші ж [2] розглядають їх як вулканіти (трахіти, калієві базальтоїди). Найвагомішими доказами першої точки зору є знахідки в цих породах ознак ударного метаморфізму (планарні структури), наявність коеситу і стишовіту [3], а також алмазів. Окрім питань щодо походження, Терновська ділянка цікава з точки зору пошуків родовищ корисних копалин, бо розташована в межах Криворізької розломної зони, на території якої відомі родовища заліза, урану, золота, поліметалів і ін. елементів. Отже, актуальність дослідження визначена необхідністю уточнення умов формування породних комплексів і структур Криворізької у зв'язку з загальною перспективністю району щодо виявлення родовищ корисних копалин.

Досліджено мінеральний склад двох типів порід, які безпосередньо контактують один з одним: кремнезем-вуглисті сланці та міцно зцементована терновська брекчія. Мінералогічні дослідження виконано шля-

хом макроскопічних спостережень, а також із допомогою петрографічного мікроскопа з виготовленням прозорих шліфів.

Кремнезем-вуглисті сланці представлені темною кварц-вуглистою породою, великі (до кількох сантиметрів) фрагменти та дрібні уламки-ксеноліти якої спостерігаються серед уламків брекчії на контакті з ними (рис. 1, а). Вуглиста графітоподібна речовина, яка в подальшому узагальнено названа графітом, від типового графіту відрізняється меншою здатністю до розтирання і залишає слабо помітний слід на пальцях. Ураховуючи наявність рівних контактів більших фрагментів "темної" кварц-графітової породи у світлій кварц-калішпатовій, можна припустити, що в початковому стані (до метеоритного бомбардування) це могли бути осадові утворення з прошарками вуглистої речовини, які в процесі метаморфізму (регіонального, а згодом ударного) перетворились на кварц-графітовий сланець і кварц-польовошпатову брекчію. Брекчія — світла (білувата) порода, яка має К-польовошпат-кварцовий склад. У процесі ударного метаморфізму, під дією високого тиску й температури, Na випаровується, й утворюється "чистий" калієвий польовий шпат, як це характерно для типових астроблем. Інколи в ній фіксуються дрібні кристалики апатиту. Структура цієї породи неоднорідна, подеколи афанітова-алотріоморфнозерниста, склуватоподібна і нагадує зювіти з таких астроблем України як Зелений Гай та Бовтишка. Окрім того, в зернах кварцу цієї ж породи наявні своєрідні планарні структури, подібні до спостережених у кварці зі згаданих вище та інших (зокрема Побігайській) астроблемах.

В одному зі зразків під час мікроскопічного дослідження шліфів у кварц-графітовій породі виявлено турмалін (рис. 1, б). Це перший випадок виявлення турмаліну в межах Терновської структури. У терновських турмалінах спостерігається нехарактерна для турмаліну "спайність", дві системи тріщин якої перетинаються майже під прямим кутом (подібно до спайності в піроксенах). Ці тріщини орієнтовані косо щодо видовження граней призми (див. рис. 1, б), тому на початкових етапах дослідження шліфів цей мінерал визначали неоднозначно, підозрюючи, що це меліліт. За допомогою мікрозондового дослідження було встановлено, що це турмалін магнезійного різновиду (дравіт) [5]. Наявність дравіту, загалом, добре узгоджується з відомостями про турмаліни Криворіжжя. Так, за даними колективної монографії [6], турмаліни з метаморфогенних товщ Криворіжжя змінюють склад від залізистого турмаліну до дравіту.

Виділення турмаліну формують ідіоморфні видовжені кристали довжиною від 0,05 до 1,0 мм і більше, завширшки до 0,1—0,2 мм. Гра-

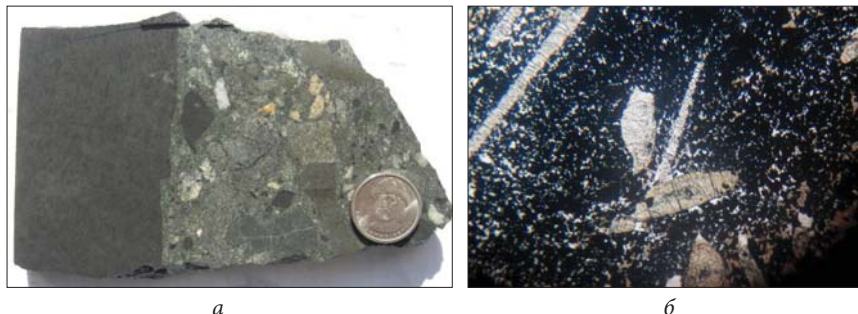


**Рис. 1.** Мінеральні співвідношення в досліджених зразках: *а* — зріз контакту кварц-графітового сланцю (зліва темний) з брекчією, в якій наявні темні уламки цього ж сланцю; *б* — кристалічні індивіди турмаліну в кварц-графітовому сланці, зб. 25

ні дипіраміди невиразні. Як згадано вище, в мінералі проявляється незвична для турмаліну "спайність" двох систем тріщин, орієнтованих перпендикулярно одна до одної і косо до граней призми (див. рис.1, б). Ураховуючи наявність планарних структур у кварці, можна припустити, що така незвична "спайність" у турмаліні може мати ударно-метаморфічну природу (своєрідну планарну структуру).

Походження турмаліну і вмісних порід остаточно не з'ясовано. Ідіоморфність турмаліну вказує на його пізню щодо вмісних порід кристалізацію. Кристалізація турмаліну під час метаморфізму є відомим, хоча й мало вивченим явищем [7]. Склад турмаліну, який формується впродовж регіонального метаморфізму, загалом має бути врівноваженим зі складом вмісних порід. Для кристалізації турмаліну важлива наявність В, який могли привносити чужорідні флюїди, або він міг перерозподілятися у породах впродовж метаморфічних перетворень, первинно накопичуючись у глинах з морської води. Досліджені породи, виявлені мінерали і віднайдені мінеральні асоціації заслуговують подальших точніших досліджень. Зокрема, для графітової породи важливо виконати визначення ізотопного складу вуглецю і рентгеноструктурні дослідження графіту на кристалічність і можливі модифікації. Це стосується і дослідження кристалічних фаз кремнезему. Окрім того, важливими є дослідження ударно-метаморфогенних алмазів. Кварц-турмалінові сланці, жильні утворення з турмаліном, а також турмалін в уламках метаконгломератів криворізької серії описано у праці [6]. Досліджуваний турмалін міг утворитись не за умов регіонального метаморфізму, а під час метеоритного удару і таким чином набути окремості згідно з двома системами тріщин.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Вальтер А.А., Рябенко В.А., Котловская Ф.И. Терновская астроблема — новый наиболее глубоко эродированный кратер УЩ. *Докл. АН УССР. Сер. Б.* 1981. № 2. С. 3—7.
2. Великанов Ю.Ф., Великанова О.Ю. Петролого-геохимические особенности и рудоносность ультрабазитов Девладовского массива (Среднее Приднпровье). *Геохимия и рудоносность*. Вып. 28. 2010. С. 103—108.
3. Гуров Е.П. Стишовит из Терновской астроблемы. *Минерал. журн.* 1982. 4, № 2. С. 75—76.
4. Еременко Г.К., Яковлев В.М. Терновская астроблема в Северном Криворожье. *Докл. АН СССР*. 1980. 253, № 2. С. 449—450.
5. Великанова О.Ю., Кривдік С.Г., Вишневський О.А. Турмалін з Тернівської астроблеми (Криворіжжя). *Мінерал. журн.* (У друці).
6. Лазаренко Е.К., Гершойт Ю.Г., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Криворожского бассейна. Киев: Наук. думка, 1977. 543 с.
7. Henry D.J., Guidotti C.V. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral — An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Amer. miner.* 1985. 70. P. 1—15.

УДК 553.078 (477.42)

## **ОСОБЛИВОСТІ ПОШИРЕННЯ ГРАНІТ-ПОРФІРІВ У ВОЛИНСЬКОМУ МЕГАБЛОЦІ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ) ТА ЇХ МЕТАЛОГЕНІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ**

***Заяць О.В., Пономаренко О.М., Бондаренко С.М.,  
Сьомка В.О., Канунікова Л.І.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, [voznahelga@gmail.com](mailto:voznahelga@gmail.com)

## **FEATURES OF DISTRIBUTION GRANITE-PORPHYRIES IN THE VOLYN MEGABLOCK (UKRAINIAN SHIELD) AND THEIR METALLOGENIC SIGNIFICANCE**

***Zaiats O.V., Ponomarenko O.M., Bondarenko S.M.,  
Syomka V.O., Kanunikova L.I.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [voznahelga@gmail.com](mailto:voznahelga@gmail.com)

Granite-porphyrries from Osnytsk, Kyshyn, Perga, Korosten complexes of the Volyn megablock of the Ukrainian shield were considered. They are located in endo- and exo-contact zones of massifs, in the apical parts of intrusions. Ore occurrences of Sn, W, Mo, Bi, and other rare elements in the Volyn megablock are associated with granite-porphyrries.

Regional faults and tectonic nodes play an important role in ore accumulation. The Volyn megablock is one of the most promising in terms of rare metal mineralization associated with granites and their vein analogues — granite-porphyrries.

Граніт-порфіри — жильні та гіпабісальні аналоги гранітів із характерною порфіровою структурою. Поява такої структури порід пов'язана із двостадійною кристалізацією магми: спочатку на глибині відбувається кристалізація більш високотемпературних мінералів — великих вкряпленників, потім формується основна дрібнозерниста маса у процесі підйому та заповнення тріщин. Граніт-порфіри утворюють зони загартування у крайових частинах гранітних масивів і самостійні дайки та штоки.

Із граніт-порфірами пов'язані родовища Sn, Mo, Bi, Cu, Au та інших металів. Мідно-молібденові родовища порфірової формації відомі в США (Клаймакс), Вірменії (Каджаран), Чилі (Чукікамата) Казахстані (Коунрад). До екзо-, ендоконтактних зон штоків граніт-порфірів і гранітів приурочені родовища вольфраму Португалії (Панашкейра) і Казахстану (Богути).

На Українському щиті (УЩ) граніт-порфіри відомі в основному у Волинському та Приазовському мегаблоках. У Волинському мегаблоці граніт-порфіри поширені в Осницько-Мікашевицькому вулканоплутонічному поясі (осницький комплекс), з ними пов'язаний Вербинський рудопрояв (кишинський комплекс), вони знаходяться в рідкіснometалевих пержанських гранітах (пержанський комплекс), а також входять до складу гранітоїдів Коростенського плутону (коростенський комплекс). Нижче розглянуто граніт-порфіри кожного з чотирьох комплексів.

*Осницький комплекс.* Осницько-Мікашевицький вулканоплутонічний пояс (ОМВПП) простягається вздовж північної межі Сарматського та частково Волго-Уральського сегменту Східноєвропейської платформи. Порооди ОМВПП відслонюються у межах північно-західного району УЩ. Основна частина ОМВПП складена гранітоїдними масивами, що належать до осницького комплексу, та породами клесовської серії. Набір порід осницького комплексу, послідовність їх формування та склад загалом подібні до таких фанерозойських комплексів магматичних порід, з якими пов'язані класичні родовища Sn, W, Mo [1]. Порооди осницького комплексу та клесовської серії формувались упродовж 2000—1980 млн рр. [2]. Граніт-порфіри вкорінювались у граніти осницького комплексу протягом четвертої фази [3]. Граніт-порфіри представлені порфіроподібними породами з характерними широкотаблитчастими виділеннями польових шпатів, складеними серицитизованим плагіоклазом або мікрокліном. Порфірові виділення польових шпатів часто проростають субідіоморфними

зернами кварцу з хвилястим згасанням. Хімічний склад граніт-порфірів західної частини Осницького боку ідентичний типовим осницьким гранітам або граніт-порфірам Пержанського району [1].

*Кишинський комплекс.* Інтрузія молібденоносних гранітів вербинського типу розміщена в південно-східній екзоконтактовій зоні Устинівського гранітного масиву (кишинський комплекс) [4]. Рудоносні породи представлені граніт-порфірами в апікальній частині інтрузії, гранітами — у корінній частині, а також продуктами їх метасоматичної переробки. Вербинські рудоносні граніти й граніт-порфіри належать до порід другої фази укорінення гранітів Устинівського масиву. Водночас за ізотопно-геохронологічними даними самі устинівські граніти мають вік  $1955 \pm 10$  млн рр. [4]. Вербинські рудоносні граніти й граніт-порфіри — це породи нормального ряду, калій-натрієвої серії, помірно агаїтні, високозалізисті, низькотитаністі з невисокими значеннями K/Rb-відношення [4]. Для них, а також метасоматитів і грейзенів, що їх супроводжують, значення K/Rb-відношення змінюється від 118 до 17. Інтенсивно метасоматично змінені рудоносні граніти й особливо кварц-польовошпатові метасоматити і грейзени чітко виділяються низькими значеннями K/Rb-відношення, пов'язаними з концентрацією рубідію в процесі метасоматичних змін [4]. Гранітоїди характеризуються дуже сильною позитивною літофільно-халькофільною геохімічною спеціалізацією внаслідок підвищеного вмісту Bi, Ag, Mo, Sn й менше Nb, Pb й Cu [4]. Від гранітів дрібно-середньозернистих до граніт-порфірів відбувається деяке збільшення середнього вмісту, г/т: Mo (64,4—87,9), Bi (8,2—20,2), Ag (0,3—0,6), Sn (19,1—20,4), V (7,1—19,6), Ni (5,3—13,1), Y (40,3—69,8), Mn (164,2—436,7), зменшується вміст As (45,6—27,4) та Zn (168,9—143,9) [4].

Основним рудним мінералом рудопрояву є молібденіт, що утворює прожилково-вкраплену, дрібно розсіяну, рідше — гніздову мінералізацію з концентрацією молібдену від часток до 5—10 % [3]. Молібденіт представлений ромбоєдричною модифікацією (3R) і вміщує Re, що характерно для низькотемпературних близповерхневих мідно-молібденових родовищ [1]. Супутні корисні компоненти (Bi, Ag, Sn, Pb, Cu, Zn) концентруються у вісмутині, самородних бісмуті та міді, галеніті, сфалериті, халькопіриті, каситериті, колумбіті. У рудних тілах концентрується від 5 до 30 % флюориту, а в деяких перерізах спостерігається вольфраміт із вмістом  $WO_3$  до 0,12 % [3]. Вербинське зруденіння належить до молібденової рудної формації гідротермально-грейзенового лінійно-штокверкового геолого-промислового типу [3].

*Пержанський комплекс.* Жильний комплекс пержанських гранітів складений граніт-порфірами, місцями інтенсивно грейзенізованими, окварцованими і метасоматичними, гідротермальними тріщинними утвореннями. Граніт-порфіри присутні у вигляді жил і дрібних масивів найчастіше з чіткими контактами безпосередньо в пержанських гранітах. Мінеральний і хімічний склад граніт-порфірів такий самий, як і гранітів, але граніт-порфіри позбавлені магнію [5]. Зафіксовано їх переходи у кварц-мусковітові, мусковітові й кварцові грейзени, що вміщують каситерит, вольфраміт і акцесорні монацит, циркон, фенакіт [1]. Граніт-порфіри вкорінювались після утворення пержанських гранітів із їхніми характерними динамоструктурами [1]. Дослідники [1] вважають, що пержанські граніт-порфіри мають магматичний генезис. Ці породи завершують магматичну активність у межах Пержанського рудного поля, мають підвищений вміст Zr, Nb, Sn, REE і більш насичені леткими компонентами (F, P, S) ніж пержанські граніти, а присутність летких компонентів могла сприяти рудним процесам, включаючи грейзенізацію [6]. Вік циркону з граніт-порфірів, датованого U-Pb методом, становить  $1756 \pm 11$  млн рр. [6].

Рудопрояв "Західний" є найперспективнішим корінним Sn-W рудопроявом в Україні і локалізується на північно-східному ендо-, екзоконтакті граніт-порфірів Убортського масиву з пержанськими гранітами. Пошуковими роботами тут виявлено більше десятка оловорудних тіл з вмістом металу від 0,1 до 6,05 % [7]. Рудні тіла приурочені до північно-східних оперяючих тріщин, вони представлені складним штокверком малопотужних пластів, лінз, жил, прожилків. Рудна мінералізація асоціює з грейзенізованими смугастими біотитовими гранітами і граніт-порфірами. Агрегатні скупчення і вкрапленість каситериту і вольфраміту зумовлюють смугасту текстуру породи.

*Коростенський комплекс.* Контаміновані граніт-порфіри (дивліньські) та граніт-порфіри сформовані у другу фазу становлення гранітів Коростенського плутону [3]. Дивліньські контаміновані граніт-порфіри утворюють великий масив у припокрівлевій крайовій північно-західній ендоконтактовій частині Коростенського плутону з породами рами. На значній площі граніт-порфіри входять на денну поверхню. Відмінність між дивліньськими та іншими граніт-порфірами плутону полягає у високому ступені гібридизму, що проявляється в насиченості їх ксеногенним матеріалом, захопленим у процесі підняття магми [3]. У зв'язку з цим мінеральний склад гібридних граніт-порфірів непостійний. Для породи характерна присутність великої кількості різних ксенолітів найрізноманітніших форм і розмірів. У

петрохімічному відношенні дивлінські граніт-порфіри займають проміжне положення між коростенськими гранітами і долеритовими порфіритами, вони є високоглиноземистими сублужними породами толеїтової серії, пересичені вапном, багаті лугами з різкою перевагою К над Na і вміщують малозалізисті темноколірні мінерали [3]. Вік дивлінського граніт-порфіру (с. Рудня Жеревська) становить  $1737 \pm 54$  млн рр. [8]. Граніт-порфіри утворюють численні жили і дайки, зрідка штокоподібні тіла серед порід Коротенського плутону і давніших порід, облямовуючи його. Більшість дайок контролюються зонами тектонічних порушень. Інколи вкрапленки мають овоїдну будову. У приконтартових ділянках дайок граніт-порфіри нерідко переходять у кварцові порфіри. Петрохімічно граніт-порфіри дуже високоглиноземистими, сублужними і вапняно-лужними породами калієвої серії з помітною перевагою К над Na.

**Висновки.** Граніт-порфіри Волинського мегаблоку розмішені у ендо-, екзоконтартових зонах масивів, в апікальних частинах інтрузій, найчастіше вони мають чіткі контакти з вмісними гранітами. Характерні форми тіл — жили, штокоподібні тіла, масиви, дайки. Більшість останніх контролюється зонами тектонічних порушень. Регіональні розломи і тектонічні вузли на перетині розломів відіграють рудоконтролюючу роль. Концентрація зруденіння в тектонічних вузлах зумовлена розвитком у них тривалого магматизму. Ранні гранітоїди у вузлах не супроводжувалися суттєвим зруденінням, вони є проміжним колектором у рудоконцентрації [1]. Повторні інтрузії (граніт-порфірів, кварцових порфірів) збагачувались лугами, фтором і рудогенними елементами (Sn, W, Mo, Bi та іншими). Постмагматичні та накладені метасоматичні перетворення гранітоїдів також сприяли рудонакопиченню.

Отже, Волинський мегаблок є одним із перспективних для пошуків рідкіснометалевої мінералізації, пов'язаної з гранітами та їхніми жильними аналогами — граніт-порфірами.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Нечаев С.В., Кривдик С.Г., Семка В.А., Бучинская К.М., Рябоконь С.М. Минерализация олова, вольфрама и молибдена в Украинском щите. Киев: Наук. думка, 1986. 212 с.
2. Шумлянський Л.В. Петрологія та геохронологія породних комплексів Північно-Західного району Українського щита та його західного схилу: автореф. дис. ... д-ра геол. наук: спец. 04.00.08 "Петрологія". Київ: Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 2012. 35 с.

3. Костенко М.М., Мазур С.В., Котвицький Л.Ф., Мазур М.Д., Єгорцев Ю.Г., Іпатенко С.П., Веклич Ю.В. Державна геологічна карта України масштабу 1 : 2000000 аркуша М-35-ХІ (Коростень). Київ, 2001. 135 с.

4. Костенко М.М., Кондратенко П.А. Геологія та особливості складу рудоносних порід Вербінського рудопояву молібдену (Волинський мегаблок Українського щита). *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. 2016. № 1. С. 9—27.

5. Щербakov І.Б. Петрологія Українського щита. Львів: ЗУКЦ, 2005. 366 с.

6. Бондаренко С.М., Курило С.І., Степанюк Л.М., Сьомка В.О., Сукач В.В., Бельський В.М., Канунікова Л.І. Акцесорна мінералізація та вік граніт-порфірів рудопояву олова "Західний" (Український щит). *Геологічна будова та корисні копалини України (наук. всеукр. конф.)*. Київ, 2022. С. 252—255.

7. Кондратенко П.А., Костенко М.М. Оловоносність Пержанського рудного поля. *Мінеральні ресурси України*. 2015. № 2. С. 7—11.

8. Верхогляд В.М. Возрастные этапы магматизма Коростенского плутона. *Геохимия и рудообразование*. Вып. 21. 1995. С. 34—47.

УДК (549.641.23:553.3.068.5):551.763.1]:519.876.5(477)

## **РУДОНОСНІСТЬ ЛІКАРІВСЬКОГО РОЗСИПУ (КОРСУНЬ-НОВОМИРГОРОДСЬКИЙ ПЛУТОН)**

***Крошко Ю.В., Ковальчук М.С.***

Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ, Україна,  
ykrush.79@ukr.net; kms1964@ukr.net

## **ORE-BEARING OF LIKARIVSKY PLACER (KORSUN-NOVOMYRHOROD PLUTON)**

***Kroshko Yu. V., Kovalchuk M. S.***

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
ykrush.79@ukr.net; kms1964@ukr.net

Information is provided on the ore bearing of the Likarivskyi placer of zirconium-titanium minerals, which is located within the Korsun-Novomyrhorod pluton of the Ingul megablock of the Ukrainian shield. The placer is contained in the Lower Cretaceous Aptian-Lower Albian continental sediments, which lie within the Lebedyn-Balakleivska tectonic-erosional paleovalley. Placers are represented by ilmenitite, zircon, rutile. It was found that the placer ore-bearing capacity is closely related to the ore-bearing capacity of the crystalline rocks of the basement and weathering crusts of the crystalline rocks. On the basis of the created target database, which contains the coordinates, description and test results of rilling wells, a set of maps was created and the ore-bearing capacity of the weathered crust and Lower Cretaceous continental deposits was investigated.

З габро-анортозитовою формацією пов'язані найбільші у світі родовища титанових і фосфатно-титанових руд. Не є винятком габро-анортозитова формація Українського кристалічного щита, на якому породи основного складу утворюють великі масиви в межах Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів. Корсунь-Новомиргородський плутон є другим, після Коростенського, за масштабами прояву протерозойського анортозит-рапаківі-гранітного магматизму Українського щита. В його межах протягом геологічної історії утворилася різночасова та різногенетична, просторово-парагенетична цирконій-титанова рудна система, яка охоплює рудоносність кристалічних порід фундаменту, їхніх кір вивітрювання, континентальних і прибережно-морських утворень мезозой-кайнозою. Однією зі складових цієї рудоносної системи є Лікарівський розсип ільменіту і циркону.

Методико-методологічною основою досліджень були напрацьовані авторів зі структурно-літологічного моделювання розсипів ільменіту, циркону в межах Корсунь-Новомиргородського плутону [1]. Основою дослідження були матеріали виробничих звітів (Скоробач В.И., Тарасенко В.С., Шкурєнко И.Е. "Отчет о результатах детальных поисков титановых руд на перспективных участках южной части Корсунь-Новомиргородского плутона за 1980—1983 гг.". Киев, 1983; Скоробач В.И., Кармазенко В.Г. "Отчет о результатах предварительной разведки Бирзуловского россыпного месторождения ильменита и поисков ильменитовых россыпей в Южной части Лебедино-Балаклеевской депрессии в 1974—1976 гг.". Южно-Украинская ГРЭ, 1976), власні багаторічні дослідження рудоносності кори вивітрювання і різновікових та різногенетичних осадових утворень Корсунь-Новомиргородського плутону [1—3].

Лікарівське розсипне родовище цирконій-титанових мінералів розташоване південніше с. Лікарєве, в межах Новоукраїнського району Кіровоградської області, за 6 км на схід від Бірзулівського родовища. Розсип приурочено до пониження в рельєфі кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання. У геологічній будові території розсипу беруть участь основні та кислі породи коростенського комплексу мезопротерозою, їхні кори вивітрювання та осадові утворення крейдової, палеогенової, неогенової та четвертинної систем.

Для картографічного моделювання структури (гіпсометрії покрівлі та підшви рудоносних відкладів та їхньої товщини) і якісних показників (розподіл вмісту ільменіту, циркону і рутилу за латераллю і у вертикальному перетині свердловин) рудоносних відкладів була створена ці-

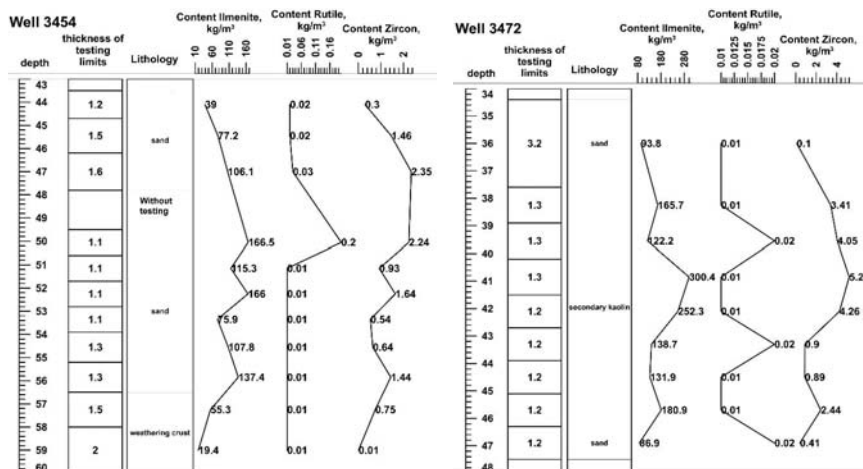


Рис. 1. Розподіл ільменіту, циркону і рутилу у вертикальному перетині свердловин

льова база даних, на основі якої побудовано комплект відповідних карт і графіки вертикального розподілу мінералів у вертикальному перетині свердловин, а також досліджено рудоносність розсипу.

Слід зазначити, що такі бази даних і картографічні побудови створено авторами для більшості розсипів різного віку і генезису в межах Корсунь-Новомиргородського плутону, які загалом дають цілісне уявлення щодо розсипного потенціалу та рудоносності цієї структури.

Кора вивітрювання кристалічних порід поширена повсюдно, її товщина до 40 м. Вміст ільменіту досягає 149,2 кг/м<sup>3</sup>, середній вміст 32,03; вміст циркону — до 4,77, середній вміст 0,32; рутилу — до 0,037, середній вміст — 0,016 кг/м<sup>3</sup>.

Продуктивна товща Лікарівського розсипу представлена нижньокрейдовими континентальними алювіально-делювіальними відкладами (смілянські верстви), які виповнюють давню поховану ерозійно-тектонічну Лебедин-Балаклівську палеодолину, добре виражену в рельєфі. Абсолютні відмітки дна становлять 126—130 м. Континентальні відклади нижньої крейди повсюдно залягають із розмивом на корі вивітрювання, яка для флювіальних відкладів є плотиком. Континентальні відклади представлені пісками сірими дрібно-, середньозернистими кварцовими, каоліністими і каолінами. У північній частині розсипу переважають каоліністі піски з прошарками та лінзами флювіальних каолінів, а у пів-



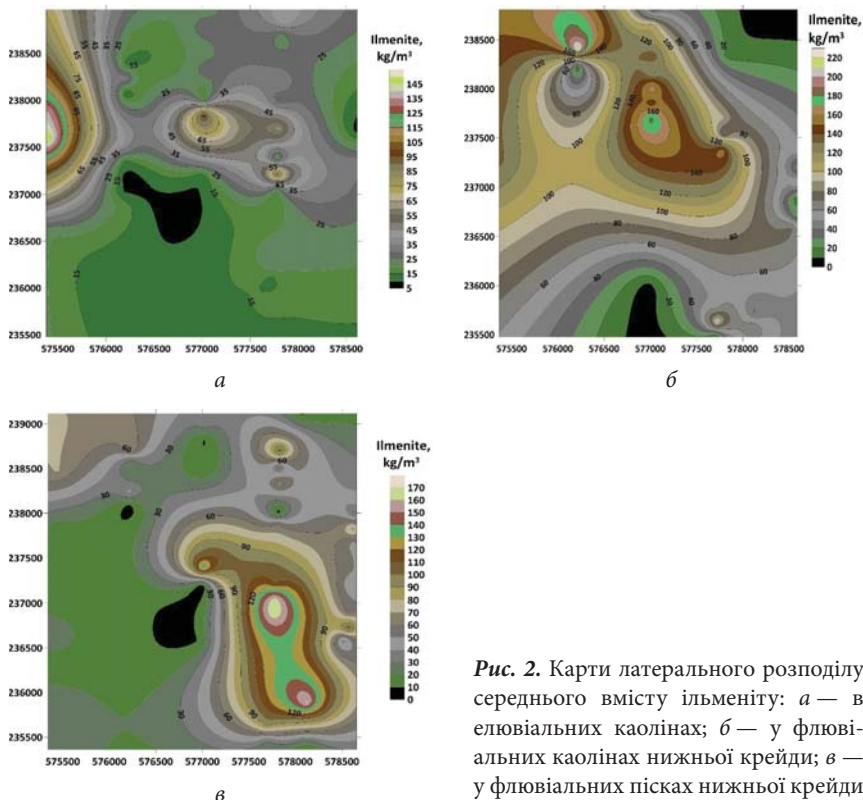


**Рис. 2.** Карты латерального розподілу середнього вмісту ільменіту: *а* — в елювіальних каолінах; *б* — у флювіальних каолінах нижньої крейди; *в* — у флювіальних пісках нижньої крейди

денній частині — запісочені флювіальні каоліни. У північно-західній частині розсип розчленований четвертинним розмивом.

Вміст ільменіту в алювіальних пісках досягає  $300 \text{ кг/м}^3$ , середній вміст —  $51,55$ ; вміст циркону —  $5,6$ , середній —  $0,60$ ; вміст рутилу —  $0,4$ , середній —  $0,03 \text{ кг/м}^3$ . Вміст ільменіту у флювіальних каолінах досягає  $245 \text{ кг/м}^3$ , середній вміст —  $80,96$ ; вміст циркону —  $3,41$ , середній —  $0,70$ ; вміст рутилу —  $0,1$ , середній —  $0,02 \text{ кг/м}^3$ .

Максимальна товщина рудного пласта  $15 \text{ м}$ , середня —  $8 \text{ м}$ . Рудні мінерали концентруються переважно ( $85 \%$ ) в класі  $-0,5 + 0,125 \text{ мм}$ .

На підставі дослідження кореляційних зв'язків вмісту ільменіту, циркону і рутилу в корі вивітрювання та пісках і флювіальних каолінах крейдового віку встановлено таке: прямий сильний ( $+0,80$ ) кореляційний зв'язок існує між вмістом ільменіту і циркону в пісках нижньої крейди; прямий

помірний (+0,39) — між вмістом ільменіту і циркону у флювіальних каолінах нижньої крейди; прямий слабкий — між вмістом ільменіту і циркону (+0,27) та ільменіту і рутилу (+0,23) в елювіальних каолінах кори вивітрювання; прямий дуже слабкий (+0,07) — між вмістом циркону і рутилу в каолінах елювію. У нижньокрейдових пісках існує зворотний слабкий кореляційний зв'язок між цирконом і рутилом (–0,22); зворотний дуже слабкий — між вмістом циркону і рутилу (–0,16). У нижньокрейдових флювіальних каолінах існує зворотний дуже слабкий кореляційний зв'язок між вмістом циркону і рутилу (–0,17) та вмістом ільменіту і рутилу (–0,07).

Розподіл ільменіту, циркону і рутилу у вертикальному перетині свердловин нерівномірний, з декількома максимумами і мінімумами вмісту в різних частинах розрізу (рис. 1).

Латеральний розподіл середнього вмісту ільменіту в корі вивітрювання, флювіальних каолінах і пісках нижньої крейди представлено на рис. 2.

Кореляційним аналізом встановлено, що між середнім вмістом ільменіту в корі вивітрювання і у флювіальних каолінах і піску наявний зворотний дуже слабкий кореляційний зв'язок (–0,005 та –0,09 відповідно); між середнім вмістом ільменіту в нижньокрейдових флювіальних пісках і каолінах наявний прямий дуже слабкий кореляційний зв'язок (+0,039).

Також побудовано карти, які демонструють латеральний розподіл середніх вмістів циркону і рутилу в тих же відкладах, і карти потужності цих відкладів.

Тобто створено інформаційну і картографічну базу, яка демонструє рудоносність Лікарівського розсипу і може слугувати інформаційною основою для видобувних робіт.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Крошко Ю.В. Цифрові структурно-літологічні моделі нижньокрейдових континентальних розсипів ільменіту верхньої палеотечії Лебедин-Балакліївської палеодолини (центральна частина Українського щита). *Геоінформатика*. 2016. Вип. 3(59). С. 49—57.
2. Крошко Ю.В. Ільменітоносність кори звітрювання та продуктів її розмивання в межах верхньої палеотечії Лебедин-Балакліївської палеодолини (центральна частина Українського щита). *Матеріали десятих наук. читань ім. акад. Євгена Лазаренка* (9—11 вересня 2016 року, с. Карпати). Львів, 2016. С. 55—57.
3. Kroshko Yu.V., Kovalchuk M.S. Structural and lithological modeling of ilmenite deposits in weathering crusts and products of their erosion and redeposition within the Novomyrhorod titanium-bearing region. *Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття (MinGeoIntegration XXI)*: 36. пр. Всеукр. конф. (Київ, 28—30 вересня 2021 р.). Київ, 2021. С. 189—193.

## **ВИКОРИСТАННЯ ГРАНІТІВ МОКРОМОСКОВСЬКОГО ГРАНІТНОГО МАСИВУ**

*Литвиненко Ю.О.*

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, ulitvi@gmail.com

## **USE OF GRANITES OF MOKROMOSKOVSKYI GRANITE MASSIVE**

*Lytvynenko Y.O.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, ulitvi@gmail.com

The Mokromoskovskiy granite massif is located 3 km to the east of Zaporizhzhia. Mokromoskovskiy massif granites are mined as blocks and slabs in the Kamiana quarry of the Yantsivske deposit. The granite of the Yantsivske deposit has the trademark real gray (silver powder). In the quarries of the Mokryanske-2, and Mokryanske-3 deposits, the Nova quarry of the Yantsivske deposit, granites are developed to produce crushed stone. According to the radionuclides' content, the Mokromoskovskiy massif's granites belong to the II class and are suitable only for external cladding of buildings.

Мокромосковський гранітний масив розташований в 3 км на схід від м. Запоріжжя та має площу понад 1000 км<sup>2</sup> по поверхні [2, 3]. Більша частина масиву перекрита осадовим чохлом, але є й виходи на поверхню і ділянки з незначною потужністю осадових порід, де і відбувається видобування гранітів. Всі кар'єри, де зараз триває видобування, розташовані вздовж р. Мокра Москва.

Для цирконів типового сірого граніту Янцівського кар'єру визначено вік  $2827 \pm 7$  млн рр. [5]. Вік мокромосковського граніту за монацитом становить  $2700 \pm 8$  млн рр. [7].

Граніти Мокромосковського масиву розробляють як облицювальний камінь та як сировину для виготовлення щебеню. Гранітні блоки для виробництва облицювальних виробів видобувають на ділянці Кам'яна Янцівського родовища. Корисною копалиною є однорідні за структурно-петрографічним властивостями граніти світло-сірого та темно-сірого забарвлення дрібно- та середньозернисті, з масивною текстурою, а також з добре вираженою паралелепіпедальною окремістю.

Масив сформувався протягом трьох фаз [1]: 1) сірі рівномірнзернисті середньозернисті біотитові граніти; 2) темно-сірі рівномірнзернисті дрібнозернисті біотитові граніти; 3) світло-сірі апліт-пегматитові жили. Виявлено збільшення насиченості жилами апліто-пегматоїдних гранітів у напрямі до крайових зон масиву.

Також у межах Мокромосковського масиву виділяється смуга рожевих середньозернистих гранітів. Перехід від сірих до рожевих гранітів поступовий. У рожевих гранітах плагіоклаз частково заміщений мікрокліном, а біотит заміщується хлоритом. Рожевий колір ймовірно пов'язаний із утворенням гематиту з заліза, що звільнилось із біотиту. Мікроклінізація має метасоматичний постмагматичний характер. Метасоматично змінені породи є в кар'єрі Новий Янцівського родовища гранітів та у природних відслоненнях.

Незмінені граніти світло-сірі I фази дрібно-середньозернисті, складені, %: плагіоклазом (45), кварцом (28), мікрокліном (20), біотитом (4—5) та мусковітом (3). Акцесорні: апатит, циркон, сфен, ільменіт; вторинні — серицит, хлорит.

Незмінені граніти темно-сірі II фази дрібнозернисті, складені, %: плагіоклазом (45), кварцом (20), мікрокліном (20), біотитом (12—15).

У хімічному складі гранітів переважає кремнезем — від 71,73 до 74,9% (середнє 73,41 %), значний вміст має  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 13,8—14,97 % (середнє 14,34 %), вміст  $\text{K}_2\text{O}$  — 4,23—5,22,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 3,24—4,05 (середнє 3,71),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,93—2,49 (середнє 1,51),  $\text{CaO}$  — 0,78—1,84 (середнє 1,2). Вміст інших оксидів не перевищує 1 % [6].

Граніти ділянки Кам'яна Янцівського родовища мають щільність 2,62—2,67 г/см<sup>3</sup>, середня — 2,64; об'ємна вага 2578—2648 кг/см<sup>3</sup>, середня — 2623; водопоглинання 0,1—0,5 %, середнє — 0,19; загальна пористість 0,65—1,61 %, середня — 0,65 %; відкрита пористість 0,26—1,29 %, середня — 0,49; межа міцності за стискання у водонасиченому стані 1488—2829 кгс/м<sup>2</sup>, середня — 2336; коефіцієнт розм'якшення 0,8—0,95, середній — 0,9. Зразки гранітів витримали 50 циклів заморожування і відтавання в воді без зовнішніх ознак руйнування, втрати маси зафіксовано не було. Втрата міцності після визначення морозостійкості 9,19 %. Граніти мають рівномірне сіре забарвлення. Іноді присутні чорні уламки вмісних порід або пегматитові жили [6].

Важливими факторами для отримання облицювальної продукції є розмір та вихід блоків. Вихід блоків із гірської маси на кар'єрі ділянки Кам'яна Янцівського родовища складає 34 % [6]. Відзначається помітна

тенденція зниження тріщинуватості та покращення блочності гранітів на глибину. За об'ємом блоки із граніту поділяються на групи. Вихід кожної групи в кар'єрі ділянки Кам'яна складає, %: I (від 5,0 до 8,0 м<sup>3</sup>) — 14,4; II (2,5—5,0) — 67,4; III (1,0—2,5) — 14,8; IV (0,4—1,0) — 1,8; V (0,01—0,4) — 1,6 %. З одного кубометру блоків виходить 15,3 м<sup>2</sup> полірованих плит [6].

Сумарна питома радіоактивність гранітів Янцівських кар'єрів змінюється від 289,64 до 570,09 Бк/кг [6]. За вмістом радіонуклідів більшість гранітів Янцівського родовища належить до II класу, згідно з ДГН 6.6.1-6.5.001-98 "Норми радіаційної безпеки України" (НРБУ-97). Тому, відповідно до вимог НРБУ-97, граніти родовища можуть бути використані лише для об'єктів промислового, господарського та дорожнього призначення, де перебування людей складає менше ніж 1700 год./рік.

Варто зауважити, що між ділянками Нова та Кам'яна відстань становить 500 м. На ділянці Нова щебінь видобувають буровибуховим методом, водночас погіршення блочності в кар'єрі Кам'яний не спостерігається.

В м. Харків багато будівель облицьовані гранітами Янцівського родовища. Наприклад, плиткою сірих гранітів майже повністю облицьований готель Kharkiv Palace та ділянка навколо нього. Західна частина площі Свободи також вимощена плиткою з граніту Янцівського кар'єру.

Граніт Янцівського родовища має свою торгову марку, зареєстровану в Державному гемологічному центрі України, — real grey (silver powder) [4].

Граніти Мокрянського-2, Мокрянського-3 родовищ і ділянки Нова Янцівського родовища розробляють буровибуховим методом з метою видобування щебню розміром 5—10, 5—20, 10—20, 20—40, 40—70 мм.

Вміст зерен лещадної та голчастої форми в щебні становить від 9 до 20 %. Згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-75-98 "Щебінь і гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови", цей показник не повинен перевищувати 35 %. Вміст зерен слабких порід — від 0 до 1,7 %, за ДСТУ Б В.2.7-75-98 він має бути не більше 5 %. Втрати маси при стисканні в циліндрі — від 17 до 28 %, за вимогами ДСТУ Б В.2.7-75-98 має бути менше 35 %. Марки щебню за стиранистю коливаються від Ст-1 до Ст-4. Марка з опору удару на копрі У-50—У-75. Марка за дробимістю від 600 до 1400. Низькими показниками за дробимістю та стиранистю характеризуються верхні вивітрілі граніти. За морозостійкістю щебінь із гранітів Мокромосковського масиву має марки F25—F100, морозостійкості в сірчано кислому натрію — марки F25—F200 [6].

Граніти Янцівського та Мокрянського-2 родовищ придатні для виготовлення каменю будового марки за міцністю 1400, за морозостійкістю F50.

Граніти Мокромосковського масиву видобувають в кар'єрі ділянки "Кам'яна" Янцівського родовища як блочний камінь, придатний для виготовлення облицювальної плитки, бруківки. В кар'єрах Мокрянського-2, Мокрянського-3 родовищ, ділянки Нова Янцівського родовища граніти розробляють для виготовлення щебню. За вмістом радіонуклідів граніти Мокромосковського масиву належать до II класу і придатні тільки для зовнішнього облицювання будівель та споруд.

Серед осадового чохла, що перекриває Мокромосковський масив, на деяких ділянках є значні скупчення первинного каоліну, що може також мати промислове значення.

Граніти Мокромосковського масиву мають зіграти важливу роль у відбудові міст Східної України після Перемоги. За наявності споживачів можлива розвідка нових родовищ блочного каменю та щебню в межах мокромосковських гранітів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гранитоидные формации Украинского щита / [И.Б. Щербаков, К.Е. Есипчук, В.И. ОРСА и др.]. Киев: Наук. думка, 1984. 191 с.
2. Державна геологічна карта України масштабу 1 : 200 000, аркуші 1-36-МІ (Запоріжжя), 1-37-І (Запоріжжя). Центральнотериторіальна серія: пояснювальна записка / КП "Південукргеологія". А.А. Петренко, В.О. Шпильчак, А.І. Некряч. Київ: УкрДГРІ, 2004. 145 с.
3. Державна геологічна карта України. Масштаб 1 : 200 000. Серія: Центральнотериторіальна. Аркуші: М-36-XXXIV (Жовті Води), L-36-IV (Кривий Ріг) / [уклад. В.В. Захаров, А.В. Мартинюк, Ю.М. Токар]. Київ: Геоінформ, 2002. 101 с.
4. Державний геологічний центр України. URL: <http://gems.org.ua/ua/s12.php>
5. Курило С.І., Степанюк Л.М., Бобров О.Б. та ін.. Уран-свинцевий ізотопний вік монациту із двослюданого граніту Мокромосковського масиву. *Мінерал. журн.* 2012. 34, № 1. С. 63—68.
6. Литвиненко Ю.О. Геолого-економічна переоцінка Янцівського родовища гранітів ділянок "Кам'яна" та "Нова", придатних для виробництва блоків, облицювальних плит, щебеню будівельного та каменю будового у Вільнянському та Запорізькому районах Запорізької області (Підрахунок запасів виконано станом на 01.07.2017). 2017. Т. 1. 240 с.
7. Степанюк Л.М., Курило С.І. Геохімія двопольовошпатових гранітоїдів середнього Придніпров'я. Київ: Наук. думка, 2019. 207 с.

## **РУДОНОСНІСТЬ ЮРСЬКОЇ ДІЛЯНКИ МЕЖИРІЧНОГО РОДОВИЩА ТИТАНОВИХ РУД**

***Фігура Л.А., Ковальчук М.С.***

Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ, Україна,  
liuba\_figura@ukr.net; kms1964@ukr.net

## **ORE BEARING OF THE YURSKA AREA OF THE MEZHRYCHNY TITANIUM ORE DEPOSIT**

***Figura L.A., Kovalchuk M.S.***

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
liuba\_figura@ukr.net; kms1964@ukr.net

Information on the geological structure and ore-bearing capacity of the Jura section of the Mezhyrichny titanium ore deposit is provided. Based on the coordinates, description and testing of 1,613 wells, a target database was created, on the basis of which a set of maps was built. The maps contain structural (the nature of the relief of the sole and upper surface of the ore-bearing deposits and their thickness) and material (lithological composition, distribution of ilmenite by area and in the vertical section of the ore-bearing deposits) parameters of the rocks that contain ilmenite. The directionality and strength of the correlations between the structural and material parameters of the placer were clarified. The distribution of ilmenite in the vertical cross-section of the wells, as well as the lateral distribution of the average ilmenite content in the sands and kaolins of the Irshan suite and the sand-siliceous rocks of the Moshno-Rudnyan suite were studied.

Межирічне розсипне родовище титанових руд розташовано в північно-західній частині Українського щита, в межах Волинського мегаблоку, в центральній частині Коростенського плутону, в північно-східній частині Володарсько-Волинського масиву. В адміністративному плані це територія Житомирського та Коростенського районів Житомирської області. Родовище належить до Волинського цирконій-титановорудного району і є південним обрамленням Іршинського титаноносного регіону. Тут поширені ендегенні, елювіальні і розсипні (здебільшого континентальні) апатит-ільменітові, апатит-ільменіт-титаномagnetитові, апатит-ільменітові, циркон-ільменітові з апатитом та ільменітові рудопрояви й родовища [1, 2]. У межах родовища виокремлено вісім рудних ділянок, зокрема Юрська [2], яка є однією з найбільших ділянок Межирічного родовища і розташована у його західній та центральній частинах. Ділянка майже безпосе-

редньо межує з Іршинським алювіальним родовищем. Частину ділянки розробляють кар'єрами № 8 (на півдні) та № 9 (на півночі). Інша частина ділянки поки перебуває у резерві. У зв'язку з цим актуальною є інформація щодо геологічної будови і рудоносності цієї частини Юрської ділянки.

Методико-методологічною основою досліджень були напрацювання авторів зі структурно-літологічного моделювання розсіпів ільменіту в межах Осинової ділянки Межирічного родовища [3]. Фактичним матеріалом для дослідження геологічної будови і рудоносності Юрської ділянки були виробничі звіти (Рубан Н.И. Генеральный подсчет запасов титана по Междуречному и Лемненскому россыпным месторождениям ильменита по состоянию на 01.01.1959 г. Отчет о результатах геолого-поисковых и разведочных работ, выполненных Житомирской экспедицией в бассейнах р. Ирши и верхнего течения р. Уж в Житомирской области. Киев, 1959; Костенко М.М. та ін. Геологічна будова та корисні копалини басейну верхньої течії р. Уж. Звіт геологозйомного загону № 10 Житомирської КГРП і Правобережної геофізичної партії за 1991—99 рр. по геологічному дови́вченню масштабу 1 : 200 000 території аркуша М-35-XI (Коростень). Київ: Геоінформ, 1999; Нестеренко Т. Звіт "Повторна геолого-економічна оцінка запасів Межирічного родовища титанових руд (ділянки Середня, Емільвська, Юрська, Осінова та Букинська)". Кривий Ріг, 2018) та публікації [1, 2].

У геологічній будові ділянки беруть участь кристалічні породи фундаменту, їхня кора вивітрювання та різні за віком континентальні і морські відклади (нижньокрейдові континентальні, верхньокрейдові узбережно-морські, палеогенові морські та континентальні, неогенові і четвертинні континентальні), що залягають на каоліновій корі вивітрювання порід основного складу, а подекуди — безпосередньо на кристалічних породах фундаменту [1, 2]. Стратифіковані і нестратифіковані породи кристалічного фундаменту основного складу нерівномірно збагачені ільменітом [2]. Кора вивітрювання, яка утворилась у результаті їх гіпергенного руйнування, поширена майже повсюдно і також містить нерівномірну ільменітову мінералізацію, визначену рудоносністю материнських порід фундаменту.

Промислові розси́пи ільменіту приурочені до континентальних флювіальних відкладів нижньої-крейди (апт-нижній альб), які виповнюють ерозійно-тектонічну палеодолину, вироблену в корі вивітрювання анортозитів і габро-анортозитів. У генетичному плані нижньокрейдові відклади представлені алювіальними та алювіально-делювіальними, рідше делювіальними утвореннями. Плотиком для алювіальних і делювіальних розсіпів ільменіту є елювіальні утворення. Промислові розси́пи ільмені-



ту локалізуються у піщаних каолінах і каолінистих пісках; низький вміст ільменіту є в пісках грубозернистих та каолінах з незначною домішкою піску алевритового. Піщано-кремеві породи мошно-руднянської світи, які за вмісту ільменіту понад  $15 \text{ кг/м}^3$  входять до складу верхньої частини промислового пласта розсипу, безпосередньо залягають на утвореннях нижньої крейди, сформувались за мілководних узбережно-морських умов і майже суцільно поширені у межах Юрської ділянки [2].

Для картографічного моделювання структури (гіпсометрії) покрівлі та підшови рудоносних відкладів та їх товщини) і якісних показників (розподіл вмісту ільменіту за латераллю і у вертикальному перетині свердловин) рудоносних відкладів була створена цільова база даних, яка містить дані координат 1613 свердловин, їх опис, результати опробування.

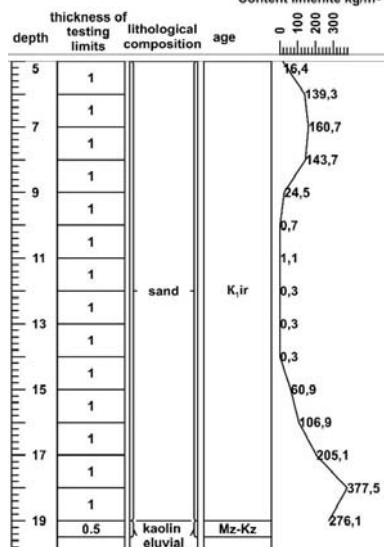
Дослідження рельєфу підшови і покрівлі рудовмісних утворень показало, що загалом він нерівний, із локальними підвищеннями і западинами. Значний перепад абсолютних висот (24,5—35,6 м) покрівлі і підшови продуктивних відкладів обумовив складну конфігурацію розсипу.

З'ясовано, що максимальний вміст ільменіту у корі вивітрювання —  $430,2 \text{ кг/м}^3$ ; у флювіальних каолінах іршанської світи —  $1447,4$ ; у пісках різнозернистих цієї світи —  $506,2$ ; у піщано-кремевому горизонті мошно-руднянської світи —  $256,7$ ; у четвертинних суглинках і супісках —  $146,4 \text{ кг/м}^3$ .

Установлено, що ділянки підвищеного вмісту ільменіту в жорстві вивітрених кристалічних порід за латераллю не співпадають із такими в елювіальних каолінах. Вміст ільменіту в корі вивітрювання зростає, як правило, вгору за розрізом від зони дезинтеграції і вилугування до зони кінцевого гідролізу та окиснення продуктів вивітрювання. Вертикальний розподіл ільменіту в товщі флювіальних відкладів іршанської світи нерівномірний з загальною тенденцією до його зменшення вгору за розрізом. Іноді є декілька горизонтів збагачення незначної товщини, або ж значний вміст ільменіту наявний у покрівлі порід. Вміст ільменіту у промисловому пласті розсипу становить у середньому  $50\text{—}100 \text{ кг/м}^3$  і більше. Товщина промислового пласта в середньому  $4,0\text{—}13,0 \text{ м}$ .

Кореляційні зв'язки між рельєфом підшови і поверхні, потужністю і середнім вмістом ільменіту в різновікових і різногенетичних рудовмісних відкладах крейдової системи мають різну направленість і здебільшого є дуже слабкими, слабкими, подекуди помірними, середніми й іноді сильними. Прямий сильний кореляційний зв'язок установлено між рельєфом підшови і рельєфом покрівлі відкладів мошно-руднянської

well 10135



well 6333

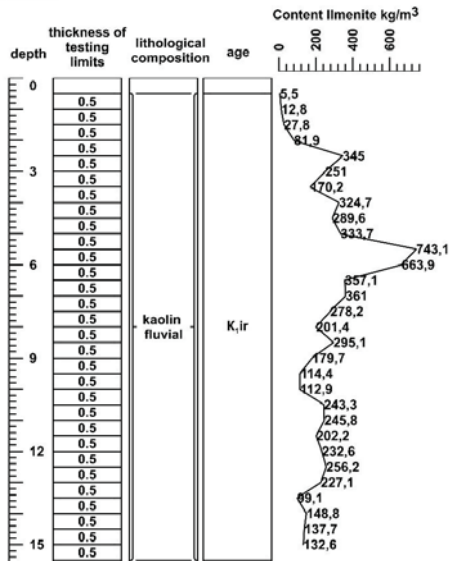


Рис. 1. Розподіл ільменіту у вертикальному перетині свердловин в піску і каоліні іршанської світи

світи; середньої сили кореляційний зв'язок між цими параметрами — у каолінах і пісках іршанської світи; зворотний сильний — між рельєфом підшви і потужністю пісків іршанської світи; зворотній середньої сили — між рельєфом підшви каолінів цієї світи та їхньою потужністю.

Дослідження вертикального розподілу ільменіту різних літологічних відмінах порід допомогло з'ясувати, що він є здебільшого нерівномірним навіть у межах одного літотипу. Розподіл вмісту ільменіту у вертикальному перетині кори вивітрювання більш-менш рівномірний із незначними рідкісними горизонтами збагачення, які віддзеркалюють вміст мінералу в материнських породах кристалічного фундаменту, за якими утворилась кора вивітрювання. Вертикальний розподіл ільменіту в континентальних і узбережно-морських утвореннях крейдової системи також нерівномірний із загальною тенденцією до його зменшення вгору за розрізом. Іноді в породах наявні декілька горизонтів збагачення, як правило, у нижній і верхній частинах геологічного розрізу (рис. 1). Установлено, що вміст ільменіту в континентальних флювіальних утвореннях іршанської світи зумовлений, головним чином, фаціальними умовами седиментації і іноді визначається значним його вмістом у підстиляючих породах. Натомість

вміст ільменіту у відкладах мошно-руднянської світи турону зумовлений переважно рудоносністю відкладів іршанської світи.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Державна геологічна карта України. Масштаб 1 :2 00 000. Аркуш М-35-ХІ (Коростень) / Костенко М.М. та ін.; Мін-во екології та природ. ресурсів України, Північ. держ. регіон. геол. під-во "Північгеологія". Київ, 2001. 145 с.
2. Титановые и титано-циркониевые россыпи Украинской ССР / глав. ред. Н.П. Семененко, отв. ред. М.Ф. Веклич. Киев: АН УССР, Ин-т геол. наук, Сектор геогр., Ин-т экономики СОПС, Мин-во геол. УССР, Ин-т минер. рес. 1967. 850 с.
3. Фігура Л.А., Ковальчук М.С. Рудоносність Осинової ділянки Межирічного родовища титанових руд. *Геохімія та рудоутворення*. 2022. Вип. 43. С. 59—73. <https://doi.org/10.15407/gof.2022.43.059>

УДК 553.98(477)

### **ЧИ БУЛА НАФТОГАЗОНОСНІСТЬ КРИСТАЛІЧНОГО ФУНДАМЕНТУ ПІВНІЧНОГО БОРТУ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ СПРИЧИНЕНА ВИВІТРЮВАННЯМ?**

***Шнюкова К.Є.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, shniukova@gmail.com

### **WAS THE OIL AND GAS POTENTIAL OF THE CRYSTALLINE BASEMENT OF THE NORTHERN FLANK OF THE DNIPRO-DONETS DEPRESSION CAUSED BY WEATHERING?**

***Shniukova K.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, shniukova@gmail.com

To test the hypothesis of the relationship between the oil and gas potential of the crystalline basement and weathering processes, the probability of weathering of granites recently drilled in the northern flank of the Dnipro-Donets Depression was studied on new concrete samples. Based on petrographic, geochemical and mineralogical study of Archean granite from a gas-producing well in Kharkiv region, it was concluded that the formation of decompacted zones in the bedrock, which serve as oil and gas reservoirs, was caused not by weathering, but by metasomatic and tectonic processes.

Останнім часом набула актуальності проблема нафтогазоносності кристалічного фундаменту тих районів України, де ведеться інтенсивне газовидобування. При цьому утворення нафтогазоносних пасток у фундаменті пов'язувалось з процесами вивітрювання. Так, протягом останніх принаймні 20 років беззаперечно вважалося, що всі докембрійські породи фундаменту по обох бортах Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) зазнали початкових стадій вивітрювання, яке призвело до утворення розущільнених зон. Таким чином дезинтегровані внаслідок початкового вивітрювання кристалічні породи набувають колекторських властивостей і можуть бути джерелом нафти і газу, тому нафтогазові свердловини дають приплив вуглеводнів не в осадовому чохлі, як передбачалося, а саме в вивітрілих кристалічних породах фундаменту. Але з часом почали з'являтися сумніви щодо утворення колекторів унаслідок вивітрювання, і провідну роль у розущільненості порід стали віддавати метасоматичним та тектонічним процесам [1]. У зв'язку з цим на конкретних зразках була розглянута ймовірність вивітрювання гранітів, нещодавно пробурених в північній бортовій зоні Дніпровсько-Донецької западини, яка, як відомо, є девонським рифтом. У довізейській корі вивітрювання кристалічного фундаменту північного борту ДДЗ у межах України останніми десятиліттями були відкриті Хухринське, Скворцівське, Юліївське, Гашинівське та інші родовища нафти і газу. Якщо для південного борту ДДЗ продукти довізейської кори вивітрювання давно вивчали і результати цього вивчення навряд чи можуть бути оскарженими, то для кристалічних порід фундаменту північного борту ДДЗ кора вивітрювання вважалась повсюдною без спеціального вивчення речовини, лише за геофізичними даними.

Щодо речовинного складу самих докембрійських порід, що слугують нафтогазовими резервуарами на північному борті ДДЗ, інформації обмаль. Позаяк невідомо навіть їхній вік: вони картуються як нерозчленований архей-протерозой. Це пояснюється тим, що нафтогазові свердловини зазвичай бурять без відбору керну. Тому великою удачею було отримання керну зі свердловини Кленова-1, пробуреної в березні 2018 р. у Богодухівському районі Харківської області якраз поблизу Скворцівського та Юліївського родовищ. На глибині 2620 м вона розкрила контакт карбонових сланців башкирського (?) ярусу та слабо вивітрених (?) гранітів. Було вивчено петрографічний і хімічний склад останніх (петрогенні, рідкісні та рідкісноземельні елементи) та виділено циркон для подальшого визначення точного віку уран-свинцевим

методом. Саме ця свердловина дала приплив газу, і вже в червні 2018 р. з'явились офіційні повідомлення, що "Укргазвидобування" відкрило тут нове родовище газу.

Візуально kern представлений рожевими міцними гранітами (проби КЛ-1/1, КЛ-1/3) з меланократовими прошарками (проба КЛ-1/4).

Під мікроскопом порода КЛ-1/1 являє собою типовий граніт, що має той різновид гранітної (гіпідіоморфнозернистої) структури, яка характерна для двопольовошпатових гранітів, коли ідіоморфізм плагіоклаза виражений слабо. Структура нерівномірнозерниста. Плагіоклаз становить не менше 50 % об'єму породи, представлений двома генераціями: серицитизованим зміненим (розмір зерен від 0,5 до 4 мм) і свіжим (розмір більш витриманий, 0,6—1 мм), зрідка з мірмекітами. Обидві генерації тонкозdvійниковані, причому dvійники розташовуються упоперек подовження кристалів. Калієвий польовий шпат (КПШ) становить близько 10 % породи; він відносно свіжий, з мікрокліновими ґратками, розмір його ксеноморфних виділень коливається від 0,5 до 1,5 мм. Кварцу у породі не менше 35 %; його ксеноморфні майже ізометричні зерна розміром від 0,1 до 5 мм часто утворюють скупчення; у великих виділеннях видно хвилясте згасання. Мусковіт (близько 1 %) утворює лусочки розміром від 0,2 до 2,5 мм; дрібні лусочки розташовані поїкілітово у свіжо́му плагіоклазі. Біотит майже відсутній, є лише заміщення його зеленим хлоритом. Наявний епідот.

Меланократові прошарки виглядають у шліфі КЛ-1/4 як рівномірнозерниста змінена діоритова порода з розміром зерен близько 0,5 мм. Вона переважно складена різною мірою серицитизованим плагіоклазом; кварцу мало (не більше кількох відсотків), стільки ж рудного мінералу, КПШ відсутній, але дуже багато вторинних мінералів. Хлориту понад 20 %, а епідоту до 10 %. Проміжки між зернами плагіоклазу заповнені світло-зеленим хлоритом в асоціації з епідотом.

Вивчені під час буріння на сусідній Юліївській структурі породи фундаменту, розкриті на глибині 3533-3745 м у св. Юліївська-2, дуже схожі на такі св. КЛ-1 [2]; наголошено, що граніти Юліївського родовища свіжі, не порушені вивітрюванням, і найбільше тяжіють до архейських гранітів мокромосковського комплексу УЩ.

Свердловина КЛ-1 пробурена поблизу кордону України та РФ; у мезоархеї це була єдина Сарматія — один із трьох сегментів фундаменту Східно-Європейської платформи, який у процесі утворення Дніпровсько-Донецької западини розділився на Воронежський кристалічний ма-

сив (ВКМ) та Український щит (УЩ). Тому для зіставлення було обрано мезоархейські гранітоїдні комплекси Середньопридніпровського мегаблоку (СМ) УЩ і Курського блоку ВКМ.

За хімічним складом граніт КЛ-1/1, відповідно до Петрографічного кодексу України, належить до лейкогранітів на межі з сублужними лейкогранітами. За кремнекислотністю до нього найближчі граніти Юліївської структури та деякі представники мокромосковського комплексу УЩ. На ВКМ єдині придатні для зіставлення гранітоїди відповідного віку є у складі салтиківського мігматит-плагіогранітного комплексу, але вони належать до тоналіт-трондьєміт-гранодіорит (ТТГ) асоціації і мають трохи меншу кремнекислотність. На потрібній діаграмі нормативного складу An-Ab-Or граніт із св. КЛ-1 потрапляє у типово гранітне поле разом із двопольовошпатовими гранітами СМ УЩ та Юліївської структури. Граніти салтиківського комплексу ВКМ, хоч і визнаються як ТТГ, але на діаграмі An-Ab-Or займають прикордонне, а не явно трондьємітове положення, близьке до такого КЛ-1/1.

Всі докембрійські граніти за нормованим до хондриту розподілом рідкісноземельних елементів зазвичай показують різко похилі графіки, зумовлені збагаченням легкими РЗЕ та збіднінням важкими. Але більшість гранітів як двопольовошпатових комплексів СМ УЩ, так і ВКМ, мають на графіках негативну Eu аномалію, а граніти св. КЛ-1, на відміну від них, або взагалі не мають такої аномалії, або вона навіть позитивна. За цією ознакою єдиними гранітами, графіки яких майже повністю збігаються з такими гранітів зі св. КЛ-1, є породи салтиківського комплексу ВКМ.

Таким чином, граніти із св. КЛ-1 виявляють подібність за одними ознаками з мокромосковськими гранітами СМ УЩ, а за іншими — з гранітоїдами салтиківського комплексу ВКМ. Геофізики вказували на продовження в Україну південного схилу ВКМ поля розвитку гранітів салтиківського комплексу [3].

У Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семеника НАН України було зроблено аналіз деяких породотвірних та акцесорних мінералів в аншліфах рожевого граніту КЛ-1/3 і умовно зміненого діориту (тобто меланосоми) КЛ-1/4 на рентгенівському мікроаналізаторі JXA-733 (аналітик В. Бельський). Найбільший інтерес викликав склад слюди в обох аншліфах. Спочатку передбачалось, що це біотит, хоч у шліфах його майже немає. Але практично для всіх гранітів як прилеглої частини ВКМ, так і Середньопридніпров'я вка-

зується обов'язкова присутність біотиту як породотвірного мінералу. Біотит відмічено і у гранітах сусідньої Юліївської структури. А в породах свердловини КЛ-1 біотит не виявлено! Замість нього присутній магнезіальний мусковіт — слюда мусковіт-селадонітової серії, діагностована як фенгіт. Фенгіт — це серія твердих розчинів між мусковітом, алюмоселадонітом та селадонітом. Порівняно зі звичайним мусковітом і особливо біотитом він відрізняється більшим вмістом  $\text{SiO}_2$ . Склад фенгіту дуже витриманий і, що примітно, майже однаковий як у лейкосомі — рожевому граніті, так і у меланосомі. Мусковіти схожого складу описані у двослюдяних гранітах мокромосковського комплексу [4], просто на них не акцентували уваги. При цьому мусковіт там завжди асоціює з високозалізистим біотитом.

Магнезіально-залізистий хлорит і епідот теж мають однаково витриманий склад в обох аншліфах. Взаємовідношення епідоту, фенгіту та хлориту вказують, що вторинні мінерали, утворені в результаті метасоматичних змін і/або зеленосланцевої фації метаморфізму, накладались на вихідні обидві породи одночасно.

Мусковіт слабо стійкий у зоні гіпергенезу і зазвичай переходить у гідрослюду, потім у каолініт, тому напевно ці породи св. КЛ-1 піддавалися вивітрюванню. Неодмінна присутність гідрослюди описувалась у корі вивітрювання мокромосковських гранітів південного борту ДДЗ [5]. Але раніше селадоніт відносили до гідрослюди і, можливо, склад фенгіту відображає початкову стадію перетворення мусковіта в селадоніт.

Таким чином, всупереч широко поширеним уявленням про зв'язок нафтогазових колекторів у кристалічних породах із існуванням кори вивітрювання, детальне вивчення самих порід фундаменту північного борту ДДЗ не може однозначно підтвердити таке походження пасток. Граніт із продуктивної на газ св. КЛ-1 зазнав метаморфізму зеленосланцевої фації, метасоматичних змін, але не зазнавав вивітрювання. Можливо, у віддалених від осрової зони ДДЗ обох бортах (схили ВКМ та УЩ), де фундамент залягає на невеликій глибині, справді збереглися кори вивітрювання. Але там, на відміну від зон глибокого (не менше ніж 2 км) залягання фундаменту, немає нафтогазових пасток! Не виключено, що в приосьових бортах кора вивітрювання якщо й існувала, то була зрізана ерозією. До утворення ДДЗ Сарматія являла собою склепінне підняття, тому рівень ерозійного зрізу докембрійських утворень збільшується з далеких бортових частин ДДЗ до її приосьової частини, що зазначали багато дослідників [3].

Отже, головну роль в утворенні розушільнених зон у фундаменті, що слугують газовими колекторами, тепер цілком обґрунтовано відводять не вивітрюванню, а гіпогенно-метасоматичним і тектоно-геодинамічним процесам [1]. Вони призводять до нерівномірної переробки глибинними флюїдами різноманітних магматичних та метаморфічних порід, зокрема гранітів. Неодноразове чергування різних стадій гідротермального метасоматозу спричиняє інтенсивне, хоча й нерівномірне розушільнення. Геодинамічні передумови формування таких розушільнених зон у кристалічному фундаменті виникають саме у крайових частинах кратонів, зокрема, під час рифтогенезу, як це і сталося на північному борту ДДЗ.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Лукин А.Е. Дегазация Земли, нефтидогенез и нефтегазоносность. Статья 3. *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. 2017. № 1—2. С. 142—164.
2. Демьянчук В.Г., Чебаненко И.И. и др. Новые данные о составе кристаллических пород фундамента Юльевской зоны Днепровско-Донецкой впадины. *Геол. журн.* 1988. № 6. С. 84—92.
3. Омельченко В.В., Пигулевский П.Г. Геологическое строение Михайловско-Белгородской шовной зоны в пределах северного борта Днепровско-Донецкой впадины. *Вісник Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Геологія*. № 69. 2015. С. 46—52.
4. Степанюк Л.М., Курило С.І. Геохімія двопольовошпатових гранітоїдів Середнього Придніпров'я. Київ: Наук. думка, 2019. 207 с.
5. Савко А.Д., Додатко А.Д. Коря выветривания в геологической истории Восточно-Европейской платформы. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1991. 232 с.



# ГЕОФІЗИКА

УДК 553.981

## **ФОРМУВАННЯ ТА ПОШУКОВІ КРИТЕРІЇ РОДОВИЩ ВУГЛЕВОДНІВ НА ПРИКЛАДІ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ ТА ДОНБАСУ**

***Гордієнко В.В., Гордієнко І.В., Логвінов І.М., Тарасов В.М.***

Інститут геофізики ім. С.І. Субботіна НАН України, м. Київ, Україна,  
gordienkovadim39@gmail.com

## **FORMATION AND SEARCH CRITERIA OF HYDROCARBON DEPOSITS USING THE EXAMPLE OF THE DNIPER-DONEST BASIN AND THE DONBAS**

***Gordienko V.V., Gordienko I.V., Logvinov I.M., Tarasov V.M.***

S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
gordienkovadim39@gmail.com

The possibility of formation of significant deposits of hydrocarbons (HC) of organic origin (coal methane) in the Donbass is noted. Their reserves are three times more than inorganic hydrocarbons in Ukraine. The confinement of hydrocarbon deposits of inorganic origin to the zone of modern activation of Ukraine was revealed. The predominantly crustal origin of hydrogen and carbon in hydrocarbons is shown. Geophysical models of the crust and upper mantle have been constructed, which make it possible to calculate the anomalies of physical fields associated with hydrocarbon deposits and their migration routes. The confinement of anomalies and deposits to deep faults is shown.

Автори не вважають дискусію про походження вуглеводнів (ВВ) продуктивною [1 та ін.]. Очевидні обидва джерела.

На рис. 1 показаний контур промислової вугленосності Донбасу. Вугілля є і поза ним, але в контурі пов'язаний із ним метан рентабельний для видобутку. Кам'яне вугілля явно виникло з органічної речовини, і в ньому концентрація метану в 10—15 разів більша, ніж у вмисних породах. На Донбасі вона сягає 0,5—25 м<sup>3</sup>/т. У вугільних пластах шахт на глибині до 1800 м міститься близько 0,5 трлн м<sup>3</sup> метану, поза ними на шахтних полях дещо більше, що у сумі збігається із запасами всіх звичайних родовищ газу України. Видобуток на шахтних полях не потребує розвідки.

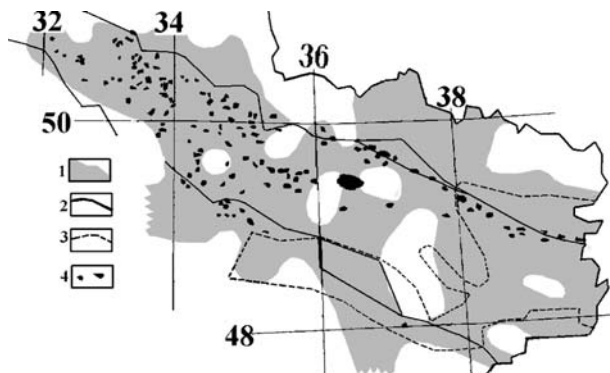


*Рис. 1.* Родовища вуглеводнів (ВВ) у ДДЗ та Донбасі: 1 — зона сучасної активізації (СА), 2 — розломні обмеження ДДЗ, 3 — контур промислової вугленосності Донбасу, 4 — контури родовищ ВВ

Враховуючи метан поза шахтними полями, одержимо збільшення запасів до 4 трлн  $\text{м}^3$  [2]. Скупчення газу під одиницею площі можна порівняти з досяжним на звичайних родовищах. Значні запаси й у інших країнах.

Але добре вивчені і скупчення ВВ у кристалічних породах. Автори вважають, що такі глибинні (абіогенні) вуглеводні виникають у зонах сучасної активізації. На платформах процес відбувається (0—7 млн рр.) у найбільш "чистому" вигляді, без ефектів інших проявів активності. Сучасна активізація (СА) починається підйомом перегрітої речовини з нижніх горизонтів верхньої мантії під кору, де формується шар часткового плавлення потужністю близько 50 км. Близько 0,5 млн рр. тому — вкорінення мантійних виплавів у нижню частину кори (30—40 км), близько 0,2 млн рр. тому — в середню (20—30 км). Виникає корове вогнище магми, що веде до "розморожування" екологізації базитів, серпентинізації і баститизації ультрабазитів, дегідратації порід амфіболітової фації, флюїдизації товщі над розплавом, вкорінення магми кислого і середнього складу в верхню частину кори. Кількісні характеристики СА ще оціночні, проте розміщення родовищ в цій зоні наочне, як і факт, що потрапляння в зону — обставина, необхідна для їх виникнення, але не достатня.

Участь речовини і енергії мантії у формуванні родовищ ВВ доведена. Про це говорить, зокрема, ізоотопія гелію в підземних водах і газах нафтогазоносних басейнів. Але переважна перспективність порід верхньої мантії у генерації ВВ за наявними даними здається сумнівною. Геоелектричні дані не виявляють у мантії концентрацій графіту, зівставних із коровими. Вміст водню і ВВ в ультрабазитах незначний. На порядок більший — тільки в екологітах, але і такого недостатньо для формування родовищ. На існування різних за глибиною джерел ВВ вказують резуль-

тати вивчення мікроелементів (МЕ) в них і породах кори: "...показано, що МЕ вугілля і горючих сланців мають тіснішу кореляцію з МЕ складом верхньої кори ніж нижньої, в той час як вміст МЕ в нафтах краще корелює зі складом нижньої континентальної кори" [3].

Перетворення порід нижньої частини кори дають значну кількість метану та ще більше водню. На шляху до поверхні останній може доповнюватися вуглецем (коли він є в корі в достатній кількості), цього досить для утворення реальних родовищ. Час дії осередку циркуляції флюїду визначається як 50—150 тис. рр., частково за аналогією з гідротермальними рудними родовищами.

Висхідний потік відновлених гарячих флюїдів переносить мікроскопічні частинки металів, сульфідів і карбонатів — складний комплекс, абсолютно чужорідний породам, в яких формується поклад ВВ. Можливість дуже швидкого переміщення флюїду в активізованому середовищі (аномальне тимчасове зростання проникності тріщинуватих зон) вже досить добре доведена, зокрема і геотермічними даними. Теплова модель одного з таких активних епізодів ("термального купола") проконтрольована геотермометрами до глибини кілька кілометрів [1 та ін.]. Розрахунки, засновані на розчинності ВВ в реальних РТ-умовах надр, вказують на сумнівність перенесення у вигляді розчинів. Вплив спаду Р і Т за підйому флюїду може обумовити втрату легких ВВ. Важкі можуть "застрягати" в дрібних порах і також накопичуватися в породах осадової товщі в розсіяному стані у вигляді дрібних крапель і частинок [4]. Цей вуглеводневий фон не створює родовищ, для їх виникнення необхідна дуже швидка мобілізація ВВ і перенесення в концентрованому вигляді в колектор. Умовою є "струшування" середовища, "...сейсмічний фактор слід розглядати не як сприяючий, а як визначальний саму можливість процесу міграції та акумуляції вуглеводнів", "... транспортна роль газу, можливо, полягає не в утворенні газового розчину, а в механізмі на зразок флотації" [4, с. 141—142]. Тоді транспортуватись флюїдом і накопичуватись у верхній частині конвективного осередку (прикордонна зона) у разі падіння швидкості будуть не розчинені, а флотовані рідкі ВВ.

За відсутності на шляху потоку водню достатньої кількості вуглецю в відповідних РТ-умовах вуглеводні в зоні СА не виникають. У розрізі кори південно-східної частини ДДЗ (рис. 1) рифейська товща містить достатню кількість шунгіту, в Донбасі його немає. Поза вугільними покладами з метаном (Нагольний кряж) під час буріння виявлено потоки "невитраченого"  $H_2$  [5]. Відзначено, до речі, що рифейський шунгіт ціл-

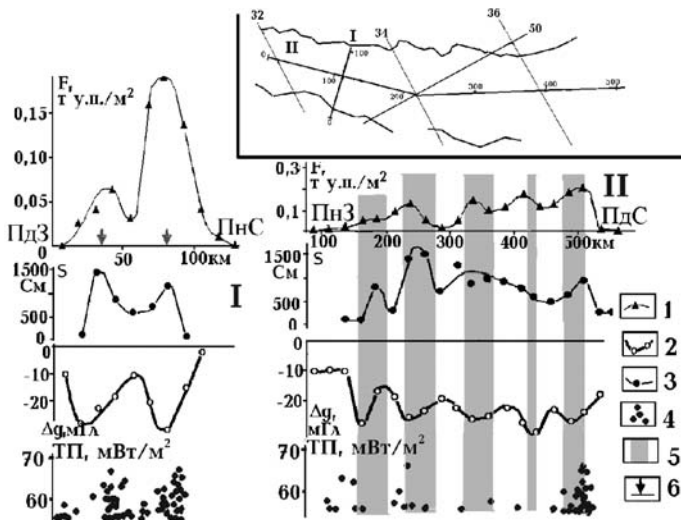


Рис. 2. Варіації уздовж профілів I і II нафтогазоносності, аномалій сили тяжіння, величини  $S$  корового провідника, теплового потоку: 1 — зміни  $F_g$ , 2 — варіації мантіїної аномалії  $\Delta g$ , 3 — зміни величини  $S$  корового провідника, 4 — тепловий потік (понад 55 мВт/м<sup>2</sup>), 5 — глибинні розломи, 6 — зони крайових розломів рифейського грабена

ком може мати первинноорганічне походження. В метапелітах навіть у гранулітовій фації метаморфізму міститься графіт з "органічною міткою" вуглецю [6]. Тобто нині "неорганічний" матеріал раніше міг бути "органічним". За такого підходу вибір між органічним і неорганічним варіантами утворення родовищ штучний.

Модель утворення родовища, коротко описана вище, дає змогу пояснити, крім власне нафтогазоносності, аномальну ізотопію гелію, появу в породах колекторів мікрочастинок, характерних для гранулітових базитів і ультрабазитів, аномально високий пластовий тиск, гідрохімічну інверсію (розведення вод, звичайних для глибинних покладів, менш мінералізованими гідрокарбонатно-натрієвими з високою температурою). У разі її доповнення тепловою моделлю кори і верхньої мантії з'являється можливість на кількісному рівні пояснити аномалії фізичних полів. У проникних розломах, що підводять флюїди в поклади, формуються аномалії ТП, він досягає 60—70 мВт/м<sup>2</sup> на тлі близько 45 мВт/м<sup>2</sup>. Сумарна поздовжня електропровідність ( $S$ ) на глибині джерела нафтогазоносних флюїдів оцінена у 1000—1500 См. Мантійна гра-

вітаційна аномалія в центрі зони СА повинна досягати  $-30$  мГл, збільшуючись над флюїдопровідними розломами.

Приуроченість родовищ до каналів транспортування флюїдів дає підстави припускати, що аномалії фізичних полів змінюються з нафтогазоносністю. Для оцінки останньої початкові запаси категорій А + В + С1 відомих родовищ ДДЗ [7], представлені нафтою, газом і конденсатом, перераховані в умовне паливо. Територія западини і її бортів розбита на поперечні ділянки завширшки 25 км і поздовжні смуги середньою шириною 12,5 км. Для кожної ділянки і смуги обчислені сумарні запаси, віднесені до одиниці площі (F), і побудовані криві їх зміни уздовж і поперек ДДЗ, значення F віднесені до центрів відповідних ділянок і смуг (рис. 2).

Очевидна дуже сильна мінливість параметра F. Максимуми на січному профілі приурочені до крайових розломів рифейського грабена, на поздовжньому розташовуються приблизно у відомих глибинних розломах. У південно-східній частині басейну родовища приурочені до крайових розломів ДДЗ і Донбасу. Зв'язок аномалій гравітаційного поля і електропровідності з розломами і нафтогазоносністю виражено досить чітко. Відповідність їм аномалій теплового потоку не повсюдна. Загалом схоже, що у міжрозломних зонах утворення і перенесення ВВ практично відсутнє. Оскільки в процесі беруть участь і поздовжні, і поперечні розломи, в якійсь мірі заповнена родовищами і територія між останніми.

Представлена модель формування родовищ вуглеводнів абіогенної природи у складі корового процесу (стимульованого надходженням енергії та речовини з мантії) дає можливість визначення практично всіх пошукових критеріїв родовищ. Вона може слугувати основою для вироблення прийомів, які доповнюють наявні методики.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гордиенко В.В. Тепловые процессы, геодинамика, месторождения. 2017. 285 с. URL: <https://ivanford2000.wixsite.com/tectonos>
2. Азаров Н.Я., Анциферов А.В., Голубев А.А. и др. Ресурсы угольных газов Украины и перспективы их добычи на современном этапе. *Труды УкрНИИМ*. 2009. 5 (ч. I). С. 352—372.
3. Родкин М.В., Пунанова С.А. Оценка влияния коровых процессов на формирование микроэлементного состава каустобиолитов. *Тезисы 4-х КЧ*. Москва: ЦГЭ, 2015.
4. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. Москва: Недра. 1973. 384 с.
5. Мурич А.Т., Резников А.Л., Абражевич Е.В. и др. Результаты глубокого бурения в центральной части Донбасса. *Советская геология*. 1975. 8. С. 125—131.

6. Петерсилье И.А., Припачкин В.А. Водород, углерод, азот и гелий в газах изверженных горных пород. *Геохимия*. 1979. 7. С. 1028—1034.

7. Атлас родовищ нафти і газу України. Т. I—VI / За ред. М.М. Іванюти та ін. Львів, 1998.

УДК 553.981

## **РОДОВИЩА ГАЗУ ТА ГРАВІТАЦІЙНІ АНОМАЛІЇ ПІВНІЧНО-СХІДНОГО БОРТУ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ**

***Гордієнко В.В., Гордієнко Л.Я.***

Інститут геофізики ім. С.І. Субботіна НАН України, м. Київ, Україна,  
tectonos1234@gmail.com

## **GAS DEPOSITS AND GRAVITY ANOMALIES ON THE NORTH-EAST SIDE OF THE DNIEPER-DONETSK BASIN**

***Gordienko V.V., Gordienko L.Ya.***

S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
tectonos1234@gmail.com

On the northeastern side of the Dnieper-Donetsk depression (DDB), it is not possible to use many geophysical data for the search criteria for gas fields in the zone of recent activation (RA) due to insufficient knowledge of the territory. Therefore, a special processing of the gravitational field was applied, which made it possible to identify anomalies with an intensity of up to 5—7 mG, associated with the decompression of fractured zones containing deposits and gas transportation channels from great depths. The effects of the main structures of the DDB, individual salt domes, and decompaction of the mantle rocks in the SA zone were calculated and eliminated.

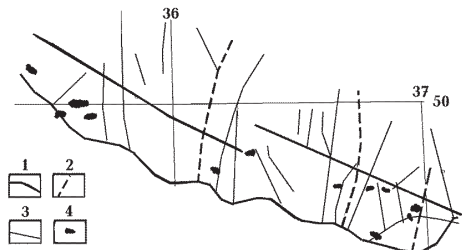
За геофізичними даними, на частину північно-східного борту Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) поширюється зона сучасної активізації (СА), до якої можуть бути приурочені скупчення вуглеводнів (ВВ) [1]. Тут вже відкрито ряд родовищ газу, що розташовуються в тріщинуватих колекторах фундаменту і порід нижніх горизонтів осадового чохла. Територія СА у борті западини, де є достатня потужність осадів для збереження родовищ, обмежена досить вузькою смугою шириною перші десятки кілометрів. Геофізична вивченість її невелика: не досліджено електропровідність порід земної кори на глибинах, де розташовуються родовища; відсутні визначення ізотопії гелію підземних

вод, які можуть вказувати на мантийний поверх активізації (і відповідні джерела аномалій фізичних полів). Невеликою є і щільність мережі спостережень теплового потоку (ТП), у межах достовірної зони СА не виявлені його інтенсивні аномалії. Вивчення пошукових критеріїв родовищ зосереджено на аномаліях гравітаційного поля. Його порівняно невелика мінливість дає підстави сподіватися на виділення збурень, пов'язаних безпосередньо з газоносним поровим простором родовищ. У цьому відмінність вирішуваного тут завдання від виділення мантийної гравітаційної аномалії, ускладненої різноманітними коровими структурними ефектами, в ДДЗ [2 та ін.].

Газові скупчення зосереджені в розломних зонах різного простягання. На території полігону вони представлені на рис. 1.

Проаналізуємо ступінь розуцільнення, створюваного покладами. За результатами вивчення щільності та відкритої пористості кристалічних порід фундаменту на Хухринській площі (де, як і на Юльївській площі, що знаходиться на полігоні, виявлено промислові поклади ВВ у кристалічних утвореннях) [3], встановлено залежність:  $\Delta d = -0,037P$ , де  $P$  — відкрита пористість у відсотках (в діапазоні щільностей  $2,5—2,7 \text{ г/см}^3$  і пористостей  $0—6 \%$ ). Звичайно, такий вид зв'язку може бути тільки у випадку практично сухих зразків, у разі заповнення пор водою отримуємо  $\Delta d = -0,027P$ . Але і цей результат реальний за умови, що відкрита (зв'язна) пористість доповнюється змінним приблизно пропорційно їй ізольованим поровим простором. Оскільки в розуцільненні порід бере участь повна величина, логічно для підрахунку взяти залежність  $\Delta d = -0,023P$  для випадку, коли відома повна величина пористості породи. За даними акустичного каротажу, у загальній зоні тріщинуватості потужністю близько 300 м середня  $P$  становить близько 6 %, Тобто аномалія щільності  $0,14 \text{ г/см}^3$ . У свердловинах Юльївської площі відкрита пористість становить у середньому близько 7,5 % (тобто розуцільнення становитиме  $0,2 \text{ г/см}^3$ ), але "розуцільнени-

**Рис. 1.** Розломи та родовища газу північно-східного борту ДДЗ: 1 — крайовий розлом грабену ДДЗ та паралельні йому розломи, що ймовірно обмежують зону СА, 2 — великі поперечні ДДЗ розломи, 3 — інші розломи, 4 — родовища газу



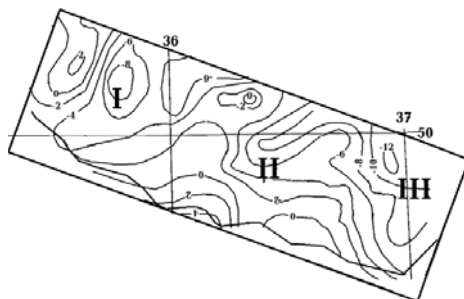


Рис. 2. Гравітаційне поле (ізолінії, мГл) у межах полігону пн-сх борту ДДЗ після усунення перешкод

ми" визнано лише близько половини порід зіставному (близько 300 м) інтервалі глибин [4], що знижує аномалію до  $0,1 \text{ г/см}^3$ .

Отримані величини досить близькі і, мабуть, надійно характеризують верхню частину розрізу тріщинуватих зон, але для великих глибин подібні параметри навряд чи характерні. Для формування потоків флюїдів, здатних створити родовища вуглеводнів [2 та ін.], достатньо зв'язаної пористості на рівні 1 %. У разі обліку частини відокремлених пор розушільнення вона сягатиме  $0,03\text{—}0,04 \text{ г/см}^3$ .

Виходячи зі зроблених зауважень, модель зони розушільнення в кристалічному фундаменті буде охоплювати область високої  $\Delta d$  на глибині від її поверхні до приблизно  $0,5 \text{ км}$  (можливо, дещо більше) і низької — до підшови області циркуляції гідротерм, близько  $7 \text{ км}$ . Між ними можна виділити невелику зону з перехідною величиною  $\Delta d$ .

Оцінки гравітаційного ефекту зон проникності за врахування їхніх реальних розмірів ( $10 \text{ км}$  і більше завширшки і кілька десятків кілометрів завдовжки) вказують на величину аномалій у  $n \text{ г мГл}$ . Якщо вдало "зняти" фон та усунути вплив різних перешкод, такі аномалії можна діагностувати.

Для перевірки цього твердження вивчено гравітаційне поле на полігоні розміром  $130 \times 45 \text{ км}$  (рис. 1), де знаходяться частини двох профілів ГСЗ: VI та XVI. Представлені ними швидкісні розрізи дають змогу побудувати гравітаційний ефект основних елементів структури кори, доповнений ефектом аномальних щільностей у мантиї зони СА. У залишковому полі виявляються помітні негативні збурення, що приблизно збігаються територіально з місцями, де полігон перетинають згадані вище поперечні розломи (рис. 2).

Однак на рис. 2 чітко видно і збурення поля різного знаку, які не мають до них відношення. Відомості про структури прилеглої частини ДДЗ дають можливість зрозуміти природу цих аномалій, найінтенсив-



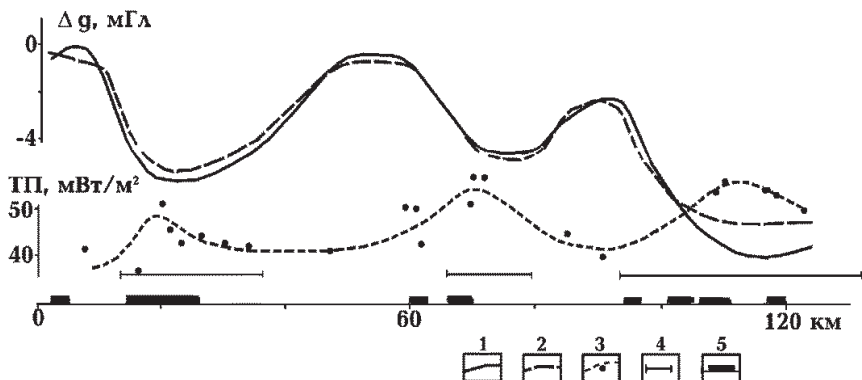


**Рис. 3.** Розподіл глибинного ТП та порівняння осередненого аномального гравітаційного поля на полігоні з розрахунковим: 1 — осереднене аномальне гравітаційне поле; 2 — розрахункове гравітаційне поле; 3 — значення в пунктах визначення та згладжений розподіл глибинного ТП; 4 — підібрана ширина зон розуцільнення; 5 — розташування родовищ газу

ніші ділянки яких знаходяться поза полігоном. Тому окремо враховано вплив соляних куполів у ДДЗ та "термального купола" у породах карбону перехідної зони від западини до Донбасу [5—8 та ін.]. Очевидним є виділення трьох зон негативних аномалій, тоді як позитивні аномалії практично відсутні. Найзахідніша зона I представлена зниженням поля на 4—5 мГл, у зоні II зниження поля становить 2—3 мГл, у зоні III, що не має на полігоні східного обмеження, поле знижено на 6—7 мГл.

Простягання ізоліній дає підстави припустити, що у формуванні розуцільнених зон фундаменту беруть участь як поперечні, так й діагональні розломи. Якщо зони сприймати лише як поперечні, їхня ширина може суттєво збільшитись. Тому для зіставлення розрахункового та аномального полів останнє було осереднено за профілями довжиною 30 км кожен, які починались біля крайового розлому. Отже, вдавалося "згладити" вплив згаданих чинників. Отримана крива (рис. 3) зіставлена з розрахунковою. Для розрахунків використано зазначені параметри зон розуцільнення в фундаменті. Щільнісні аномалії були закріплені. Підібрано лише ширину зон розуцільнення у середній частині (приблизно 15 км від крайового розлому). У процесі добору виявлено недостатність розрахункових величин негативної аномалії в зоні III. Для досягнення потрібної величини було використано більшу, не 0,5 км, а 1 км, потужність верхньої найбільш розуцільненої частини аномального об'єкта.

Аналогічно були оброблені і нечисленні значення ТП у межах полігону. Це стало можливо після виявлення схеми гравітаційних аномалій.

Результати порівняння явно демонструють, що прийнята гіпотеза про існування зон розушільнення, пов'язаних із каналами, що підводять флюїди та формують родовища газу над глибинною зоною активізації, реальна. У зони розушільнення потрапляє більшість (9 із 11) відомих на полігоні родовищ. Їхні сумарні запаси становлять 46 млн тонн у. п., поза зонами розушільнення виявлено два родовища із сумарними запасами 4 млн тонн у. п. Тут же виявлено і помітні (що узгоджуються з прогнозними) аномалії теплового потоку (рис. 3).

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гордієнко В.В. Мантийна гравітаційна аномалія та сучасна активізація на території України. *Геологія та корисні копалини Світового океану*. 2022. № 1. С. 3—21.
2. Гордиенко В.В. Плотностные модели тектоносферы территории Украины. Киев: Интеллект, 1999. 101 с.
3. Поиски углеводородов в кристаллических породах фундамента на северном борту Днепровско-Донецкой впадины. - Киев: ИГН АН УССР, 1989. 52 с.
4. Демьянчук В.Г., Чебаненко И.И., Крот В.В. и др. Новые данные о составе кристаллических пород фундамента Юльевской зоны Днепровско-Донецкой впадины. *Геол. журн.* 1988. № 6. С. 84—92.
5. Разломная тектоника и нефтегазоносность Украины. Киев: Наук. думка, 1989. 116 с.
6. Лукин А.Е. Литолого-динамические факторы нефтегазоаккумуляции в авлакогенных бассейнах. Киев: Наук. думка, 1997. 224 с.
7. Региональные сейсмические исследования в Днепровско-Донецкой впадине. Киев: Укргеофизика, 1993. 84 с.
8. Структурная карта по отражающему и условному горизонтам в отложениях палеозоя юго-восточной части Днепровско-Донецкой впадины. Киев: Укргеофизика, 1991.

УДК 553.98 : 550. 4 (477.8)

### ОЦІНКА НАФТОГАЗОПЕРСПЕКТИВНОСТІ ПІВНІЧНО-ЯВОРІВСЬКОЇ ПЛОЩІ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ГЕОФІЗИЧНИХ І ГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

*Дучук С.В.<sup>1</sup>, Максимук С.В.<sup>2</sup>, Галамай А.Р.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Західно-Українська геофізична розвідувальна експедиція, м. Львів, Україна, [zugre@lviv.farlep.net](mailto:zugre@lviv.farlep.net)

<sup>2</sup> Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна, [danaarsen@ukr.net](mailto:danaarsen@ukr.net), [galamaytolik@ukr.net](mailto:galamaytolik@ukr.net)

# ASSESSMENT OF OIL AND GAS PROSPECTS OF THE NORTHERN YAVORIVSKA AREA BASED ON THE RESULTS OF GEOPHYSICAL AND GEOCHEMICAL STUDIES

*Duchuk S.V.<sup>1</sup>, Maksymuk S.V.<sup>2</sup>, Galamay A.R.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Western Ukrainian geophysical reconnaissance expedition, Lviv, Ukraine,  
zugre@lviv.farlep.net

<sup>2</sup> Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine,  
Lviv, Ukraine, danaarsen@ukr.net, galamaytolik@ukr.net

Geophysical and geochemical studies were carried out in the Northern Yavorivska area of the Bilche-Volytsya zone of the Carpathian Foredeep. As a result of conducting seismic, electroreconnaissance and geochemical studies, as well as reprocessing and reinterpretation of profiles from previous years and the use of deep drilling data, the geological structure of the Northern Yavorivska area was detailed. Structural plans by stratigraphic levels are presented: DNP, GA, ND-1, VD-10 and VD-7. In order to search for Upper Dashava deposits, it is recommended to drill a well on the Northern Yavorivska structure.

Нові відкриття нафтових і газових родовищ у добре вивченому геолого-геофізичними дослідженнями регіоні, одним із яких є Передкарпатський прогин, вказують на те, що потенційні можливості його в поповненні фонду родовищ ще не вичерпані. Здійснювати це можна як за рахунок розширення площ нафтогазоносності в межах уже відомих родовищ, так і за рахунок пошуків і підготовки до буріння нових перспективних об'єктів. Саме такі завдання виконано за допомогою комплексу геофізичних (сейсмо- і електророзвідувальних) і геохімічних досліджень на Північно-Яворівській площі, що розташована в Рогозненському блоці Косівсько-Угерської підзони Білче-Волицької зони Передкарпатського прогину.

**Методи досліджень.** Сейсморозвідувальні дослідження виконано методом спільної глибинної точки (МСГТ) по сітці профілів з 24-кратним спостереженням відбивальних границь за центральною системою спостережень з використанням для збудження пружних коливань невибухових джерел (застосовано вперше) — групи з 5—6-ти вібраторів типу СВ-5-150 на базі 50 м з кроком спостереження 15 м. Загалом відроблено 14 розвідувальних і сполучних профілів загальною довжиною 125,34 км, додатково була виконана повторна обробка і переінтерпретація матеріалів минулих років обсягом 75,0 км профілів.

Електророзвідувальні роботи здійснено методом зондування становлення поля в ближній зоні (ЗСБЗ) на 8-ми профілях обсягом 75,2 км. Визначено: позірний опір ( $\rho_n$ ), глибину горизонту ( $H$ ), сумарну електропровідність.

Геохімічне зондування виконано на 14-ти профілях загальною довжиною 125,34 км, відстань між якими становила 1,0—1,5 км, між точками відбору проб уздовж профілів — 250 м. Разом відібрано 2500 проб. Об'єктом вивчення була газова складова четвертинних відкладів на глибині 1 м, а саме: гази, сорбовані породою, гази вільного простору порід і природний потік газу з надр землі в атмосферу. Методом газової хроматографії визначено якісний і кількісний вміст вуглеводневих компонентів (від метану до пентану включно) [1].

**Результати досліджень.** Основними результативними матеріалами виконаного комплексу досліджень є структурні побудови, сейсмічні і сейсмогеологічні розрізи, карти поздовжніх опорів та геоелектричні розрізи, карти розподілу вуглеводневих сполук із виділеними полями їхніх аномальних концентрацій, карти зіставлення за видами досліджень.

У результаті виконаних геофізичних та геохімічних досліджень, переобробки та переінтерпретації матеріалів минулих років з використанням даних глибокого буріння, Північно-Яворівська площа відображена на структурних картах за відбиваючими сейсмічними горизонтами ДНП (донеогенова поверхня), ГА (тираська світа, баден), НД-1 (нижньодашавська підсвіта, сармат), ВД-10 та ВД-7 (верхньодашавська підсвіта, сармат), виконаних в масштабі 1 : 50 000; картах поздовжніх опорів за горизонтами ДНП, ГА, НД-1, ВД-10, ВД-7 та зіставлення даних сейсморозвідки і електророзвідки; картах геохімічних параметрів та зіставлення геохімічних і сейсмічних даних; сейсмогеологічних, сейсмічних, геоелектричних розрізах у масштабі 1 : 20 000.

У загальному плані спостерігається моноклінальне занурення горизонту ГА з північного-сходу на південний-захід від відміток +100 м до –1200 м.

Уздовж Городоцької флексури на південному заході за горизонтами НД-1, ВД-10, ВД-7 простежується синкліналь з відмітками в найбільш занурених частинах, відповідно, –675, –425 і –275 м. У межах цієї синкліналі спостерігається загальне співпадіння структурних планів по цих горизонтах.

Північно-Яворівська структура закартована за відбиваючим сейсмічним горизонтом ВД-10. Ця структура напівантиклінального типу з відміткою в склепінні –225 м, із заходу обмежена Городоцькою флексурою, з півночі і сходу — ізогіпсою –275 м. Розміри Північно-Яворівської структури за горизонтом ВД-10 складають 7,6 г 1,9 км, площа за ізогіпсою –275 м і контуру виклинювання — 6,7 км<sup>2</sup>, амплітуда 50 м.

По горизонту ВД-7 спостерігаємо також налягання верхньодашавських відкладів на гіпсоангідритовий горизонт. За даними побудов, це складка бра-

хіантиклінального типу, склепінна частина якої оконтурена ізогіпсою –75 м. Площа об'єкту по ізогіпсі –125 м складає 22 км<sup>2</sup>, амплітуда 50 м. У склепінній частині Північно-Яворівської складки по горизонту ВД-7 пробурені свердловини Північний Яворів-2, Підлуби-100, Немирів-16, але проявів газу тут не спостережено. За даними структурних побудов за цим горизонтом, свердловини знаходяться за контуром ГВК, на що і вказує негативний результат.

На наш погляд, Північно-Яворівська структура по горизонтах ВД-10 і НД-1 заслуговує на особливу увагу і згідно з побудовами можна рекомендувати буріння пошукової свердловини № 1 проектною глибиною 1000 м та з розкриттям верхньояворівських відкладів.

**Висновки.** У результаті сейсмічних, електророзвідувальних і геохімічних досліджень, переобробки та переінтерпретації профілів минулих років і використання даних глибокого буріння деталізовано геологічну будову Північно-Яворівської площі. Представлені структурні плани по стратиграфічних рівнях: ДНП, ГА, НД-1, ВД-10 та ВД-7.

З метою опoшукування верхньодашавських відкладів у межах Північно-Яворівської структури рекомендовано пробурити свердловину.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Максимук С.В., Дучук С.В. Геохімічний аспект комплексних досліджень Північно-Яворівської площі Більче-Волицької зони Передкарпатського прогину. *Геологічна будова та корисні копалини України: тези доп. Всеукр. наук. конф.* (Київ, 12—13 жовтня 2022 р.). С. 30—32.

UDC 528+550.837+553.98

## MOBILE METHODS OF SATELLITE IMAGES FREQUENCY- RESONANCE PROCESSING: RESULTS OF APPROBATION ON LOCAL AREAS IN UKRAINE

*Korchagin I.<sup>1</sup>, Yakymchuk M.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
korchagin.i.n@gmail.com

<sup>2</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, Ukraine,  
yakymchuk@gmail.com

Within 7 surveyed sites in Ukraine signals were recorded at frequencies of basalts, hydrogen and living water. In two areas in the Carpathians, the fact of hydrogen and phosphorus migration into atmosphere have been established by instrumental measurements

and evidence was obtained of a possible synthesis of oil, condensate and gas at the surface of 11 km. The mobile technology used provides an opportunity to significantly speed up and optimize the exploration process for various types of minerals, as well as to minimize the financial costs of its implementation.

In 2019—2022, the mobile direct-prospecting technology of satellite images and photographs frequency-resonance processing [1] was tested at local sites and large areas in various regions of globe, as well as on the territory of Ukraine [1, 2]. The theses present the results of the mobile methods application for the reconnaissance survey of local sites and areas in different regions of Ukraine in order to assess the feasibility of carrying out within them the detailed prospecting for combustible and ore minerals.

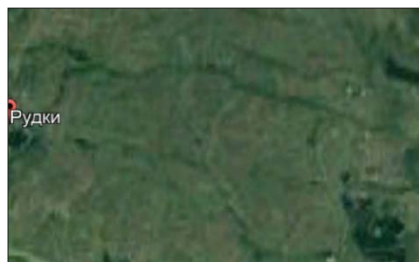
Experimental reconnaissance studies are carried out using low-cost direct-prospecting technology, including modified methods of frequency-resonance processing and decoding of satellite images and photographs, vertical electric-resonance sounding (scanning) of the cross-section and the method of integral assessment of the prospects for oil and gas (ore) potential of large prospecting blocks and local areas [1, 2]. The individual components of the technology used are developed on the principles of the "substance" paradigm of geophysical research, the essence of which is the search for a specific (required in each case) substance.

**Results of local areas survey.** Fig. 1 shows satellite images of 6 local areas in different regions of Ukraine, during frequency-resonance processing of which a limited set of instrumental measurement procedures was performed. These materials are included in this thesis, since it is expedient to carry out detailed prospecting within these areas.

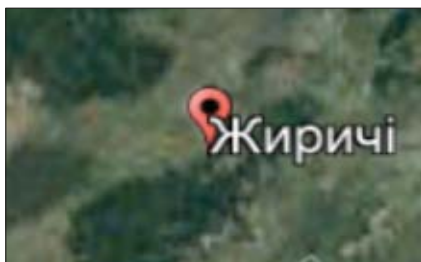
*The site in the area of Rudky settlements (Sambir district, Lviv region, Fig. 1, a).* The survey area is located in the region of positive heat flow anomaly. During frequency-resonance processing of the satellite image of the site (Fig. 1, a), responses were registered at the frequencies of oil, gas condensate, gas, lonsdaleite, and potassium-magnesium salts. The presence of a volcanic complex with a root at a depth of 723 km, filled with the 7th group of igneous (ultramafic) rocks, was established.

Responses at the frequencies of oil, gas condensate, and gas were registered on the surface of the hydrocarbons synthesis 57 km.

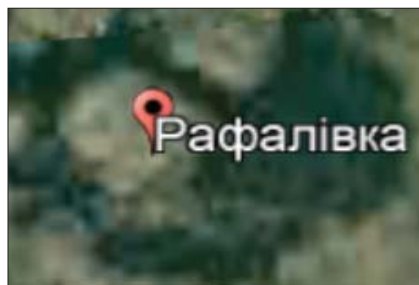
*Areas in the districts of settlements Zhirychi (Volyn region, Fig. 1, b), Ralivka (Rivno region, Fig. 1, c), Kurchytsia (Zhytomyr region, Fig. 1, d), Vityivtsi (Vinnytsia region, Fig. 1, e), Chemerpil (Kirovohrad region, (Fig. 1, f).* At all sites, by instrumental measurements from the surface responses were recorded at the frequencies of hydrogen, living water, and the 6th (basalts)



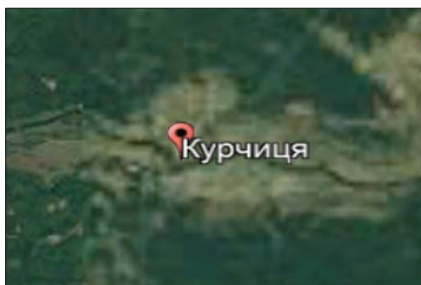
*a*



*b*



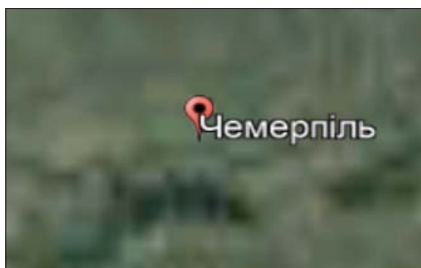
*c*



*d*



*e*



*f*

**Fig. 1.** Satellite images of areas of reconnaissance survey using direct-prospecting methods in various regions of Ukraine

group of igneous rocks. The root of the basalt volcano was fixed at a depth of 98 km, and from the interval of 99—723 km, responses were received from 10th group of sedimentary (siliceous) rocks.

**Examination of areas with heat flow anomalies.** Satellite images of two zones with increased values of heat flow in the Carpathian region are presented in Figs. 2 and 3. The coordinates of the markers position within these

zones are provided by corresponding member of the NAS of Ukraine R.I. Kutas. The results of the instrumental measurements are summarized as follows.

*Survey area in the north.* During frequency-resonance processing of a local image fragment in the area of point (Fig. 2, small rectangle, marker — 49°00'N, 24°00'E), only signals from the 7th (limestone) group of sedimentary rocks were registered. The root of the limestone volcano is recorded at a depth of 470 km. From the interval 470—996 km, responses from "old" granites were received. Of all limestone samples, signals were recorded only from the left-sided ones (with reverse polarization).

Signals at the frequencies of oil, condensate, gas, methane-oxidizing bacteria, phosphorus (yellow) were also received from the surface. On the surface of 0 m from the upper part of cross-section, responses from gas and phosphorus (yellow) were obtained, which indicates of their migration into atmosphere.

At the 57-km HC synthesis surface, responses from oil, condensate, gas, living water, phosphorus (of weak intensity) were received. Signal of dead water were recorded at a depth of 59 km.

When processing the entire image (Fig. 2, large rectangle), signals of oil, condensate, gas, amber, methane-oxidizing bacteria, phosphorus (red, brown, yellow), oil shale, gas hydrates, ice, anthracite, hydrogen, hydrogen bacteria, living water, deep basalts, lonsdaleite were registered from the surface.

Responses from dead water were obtained at depths of 13, 48, 59, and 71 km, and from living water at depths of 11, 46, 57, and 69 km. On the surface, signals were fixed from the 1st—6th and 7th (limestones) groups of sedimentary rocks, and of 6th (basalts), 6A (dolerites and andesites), 6B (lamproites), 7th (ultramafic), 8, 9, 10, 14, 15, 16 groups of magmatic groups.

The roots of the following volcanoes were determined by recording responses at different depths: the 7th group of igneous (ultramafic) rocks — 99 km; 7th sedimentary group — 470 km; basalts — 723 km; granites — 996 km. From the interval 99—723 km responses from siliceous rocks was obtained.

On the surface of 57 km, responses from oil, condensate, gas and amber, as well as phosphorus (red and yellow) were received, and at a depth of 11 km — from oil, condensate and gas, signals from amber were not received. Signal of carbon dioxide at a depth of 13 km were absent.

On the surface of 0 m from the upper part of cross-section, responses from gas, carbon dioxide and phosphorus (yellow and red) were obtained, which indicates their migration into the atmosphere.

*Survey area in the south.* During frequency-resonance processing of a local fragment of the image in the area of the point (Fig. 3, small rectangle, marker —



**Fig. 2.** Satellite image of territory in northern part of Carpathian region

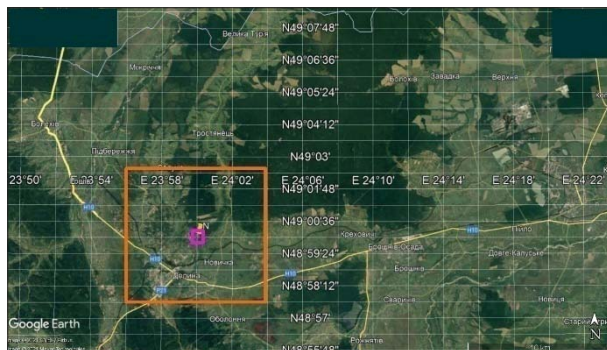
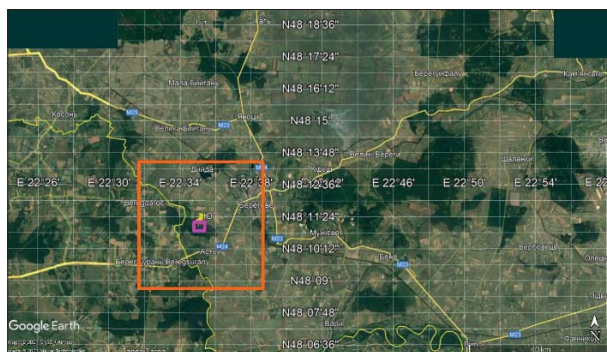


**Fig. 3.** Satellite image of territory in southern part of Carpathian region



48°11'N, 22°35'E), signals from phosphorus (red), hydrogen, hydrogen bacteria, living water and basalts were recorded from the surface. The root of the basaltic volcano was determined at a depth of 470 km, and from the interval of 470—996 km responses from "old" granites was obtained. The upper edge of the basalts was recorded by scanning with a step of 50 cm at a depth of 450 m (signals were traced with different steps up to 20 km). When analyzing samples of basalts and gabbro's, signals were obtained only from the left-hand ones (with reverse polarization).

Signals from living water was registered only at a depth of 68 km; there were no signals at depths of 11, 46, 57, and 69 km.

On the surface of 0 m from the upper part of section, responses of hydrogen and phosphorus (red) were obtained, which indicates of their migration into atmosphere.

At a depth of 450 m from the upper part of cross-section, responses from 1—6 groups of sedimentary rocks were received, signals from hydrogen and living water were absent. By scanning cross-section from 450 m, step 5 cm, responses of

living water began to be recorded from 481 m, and of hydrogen — from 463 m. In the interval 0—450 m, signals from hydrogen were not received during scanning.

When processing the satellite image in large rectangle in Fig. 3 signals were recorded of oil, condensate, gas, carbon dioxide, methane-oxidizing bacteria, phosphorus (black, brown, red, white, yellow), oil shale, gas hydrates, hydrogen, living water, ice, mercury, gold, coesite, lonsdaleite (weak intensity), potassium-magnesium salt. Registered signals from salt, sedimentary rocks of 1—6 groups, 1st (granites), 2nd, 3rd, 5th, 6th (basalts), 7th (ultramafic), 8th, 9th, 10th, 15th, 16 magmatic groups.

The root of the volcano of 1—6 groups of sedimentary rocks was recorded at a depth of 99 km, basalts and ultramafic rocks — at 470 km, salt — at 723 km, granites — at 996 km. From the interval 99—723 km responses from siliceous rocks was obtained.

On the surface of 0 m from the upper part of cross-section, responses of hydrogen and phosphorus (all colors) were obtained, which indicates of their migration into the atmosphere. At a depth of 57 km, responses of oil, condensate, gas, amber, phosphorus (brown, black, yellow) were recorded.

On the surface of 11 km, signals from oil (of weak intensity), condensate, gas and phosphorus (yellow) were recorded. Responses of living water was obtained at depths of 11 km, 57 km (of weak intensity) and 68 km.

**Brief comments and conclusion.** The results of the experimental reconnaissance studies carried out in order to test the mobile direct-prospecting technology replenish database of surveyed areas and sites on the territory of Ukraine, promising for detailed prospecting for ore and combustible minerals, oil, gas and natural hydrogen, including.

Within 7 sites out of 8 surveyed from the surface, signals were recorded at the frequencies of basalts, hydrogen and living water. In two areas in the Carpathians, the fact of hydrogen and phosphorus migration into atmosphere have been established by instrumental measurements. The additional data of basalt volcanoes with hydrogen and living water in various regions of Earth and Ukraine are publishing also.

In the northern and southern areas in the Carpathians, evidence was obtained of a possible synthesis of oil, condensate and gas at the surface of 11 km.

Instrumental measurements within two survey areas allow us to formulate the assumption that in the rock groups that make up cross-section with samples of reverse polarization (left-handed), the distribution of charges can contribute to an increase in temperature in the area of their location, and, consequently, to heat flow.

In conclusion, we note that the super-mobile direct-prospecting technology of satellite images frequency-resonance processing and the method developed with its use for the integral assessment of the prospects for oil and gas potential (ore content, water content) of large prospecting blocks and local areas provides an opportunity to significantly speed up and optimize the exploration process for various types of minerals, as well as to minimize the financial costs of its implementation.

#### REFERENCES

1. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N., Bakhmutov V.G., Solovjev V.D. Geophysical investigation in the Ukrainian marine Antarctic expedition of 2018: mobile measuring equipment, innovative direct-prospecting methods, new results. *Geoinformatika*. 2019, No. 1, P. 5—27 [in Russian].
2. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N. Technology of frequency-resonance processing of remote sensing data: results of practical approbation during mineral searching in various regions of the globe. Part I. *Geoinformatika*, 2019, No. 3, P. 29—51; Part II. *Geoinformatika*. 2019. No. 4, P. 30—58; Part III. *Geoinformatika*. 2020. No. 1, P. 19—41; Part IV. *Geoinformatika*. 2020. No. 3, P. 29—62; Part V. *Geoinformatika*. 2021. No. 3—4, P. 51—88 [in Russian].

UDC 528+550.837+553.98

## RESULTS OF INVESTIGATION OF TWO BLOCKS IN AREAS OF GOLD DEPOSITS LOCATION WITH METHODS OF PHOTOGRAPHS AND SATELLITE IMAGES FREQUENCY-RESONANCE PROCESSING

*Korchagin I.<sup>1</sup>, Yakymchuk M.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
korchagin.i.n@gmail.com

<sup>2</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, Ukraine,  
yakymchuk@gmail.com

During experimental studies conducting new evidence were obtained in favor of volcanic model of formation of external appearance of Earth and deposits of ore and combustible minerals. Within volcanoes, filled with sedimentary rocks of 1—6 groups, responses are almost always recorded at the frequencies of oil, condensate and gas. At boundary of hydrocarbon synthesis 57 km, responses were obtained of oil, condensate, gas and amber, which testify in favor of their abiogenic genesis. Deposits of gold are formed only in "young" granite volcanoes with roots at depth of 470 km.

During the experimental studies performing in various regions of the globe with frequency-resonance methods of satellite images and photographs process-

ing and decoding using [3], numerous evidence and facts were obtained in favor of volcanic model of the formation of external appearance of Earth, planets and satellites of Solar System, deposits of ore and combustible minerals and water (drinking, mineralized, healing). This report presents and analyzes results of a reconnaissance survey, conducted to determine the types of volcanic structures (complexes) in territory of two areas in different regions of the globe, within which the known gold deposits are located — Muruntau (Uzbekistan) and Namoya (DR Congo).

**Muruntau gold deposit (Uzbekistan).** Photos of quarries from the 10 largest gold deposits in the world are presented in the information message [2]. During frequency-resonance processing of a photograph of a quarry at Muruntau deposit (Fig. 1), responses of 1 (granites), 2 groups of igneous rocks were recorded. The root of granite channel (volcano) was established at a depth of 996 km. On the surface of 450 km, responses from "young" (1—10) and "old" (11—19) granite samples were recorded.

By scanning cross-section from the surface, step 50 cm, responses of gold were obtained from the interval: 1) 210 — (enhanced) (400 — intensive) (intensive 650) —780 m (further scanning was not carried out). When scanning from 100 m, at a step of 10 cm, signals from gold began to be recorded from the interval of 205—207 m.

Signals of gold from lower part of cross-section were also obtained at the surfaces of 1000, 1800 and 1900 m; at surface of 2000 m, there were no responses. At this deposit, the lower boundary of gold ore mineralization is located in the interval of 1900—2000 m. Let's pay attention to the following features.

1. Nine deposits out of 10 [2] surveyed are located within the "young" granite channel (volcano) with a root at a depth of 470 km. And on the area of the Muruntau deposit, the presence of "old" and "young" granite volcanoes with roots at depths of 470 and 996 km was established.

2. Information materials provide data that Muruntau deposit is the largest in world in terms of gold reserves. To this we add that during the frequency-resonance processing of a photograph of this deposit quarry, the most intensive signals were recorded at the frequencies of gold!

When processing a photograph with 10 gold quarries [2], signals of iridium, osmium, nickel, and gold were recorded from the surface. On the surface of 59 km, responses of iridium, osmium, nickel, gold, and platinum were recorded also.

**Muruntau deposit area in Uzbekistan.** Figure 2 shows a satellite image of a fragment of the Uzbekistan territory in area of large gold deposit Muruntau and gas deposits Gazli and Bukhara. The Muruntau deposit is marked with a marker on the image. The Tamdytau mountain complex is enclosed



**Fig. 1.** Photo of the quarry of the Muruntau gold ore deposit [2]



**Fig. 2.** Satellite image of the territory of Uzbekistan in the area of a large gold deposit Muruntau and gas fields Gazli and Bukhara

in a white circle. And the Gazli and Bukhara gas fields are located south of Muruntau, on both sides of the white line.

In order to determine the types of deep channels (volcanoes) in this region, frequency-resonance processing of three fragments of the satellite image in Fig. 2 was carried out, indicated by rectangular contours.

*Top rectangle.* When processing a fragment from surface, responses of dead water, lonsdaleite, potassium-magnesium salt were registered; there were no responses of hydrocarbons (oil, condensate, gas), hydrogen, water, sodium chloride salt.

Signals were also recorded of 8 (dolomites) and 9 (marls) groups of sedimentary rocks, as well as 1 (granites), 2, 4, 7 and 8 groups of igneous rocks.

On the surface of 50 km from the lower part of cross-section, responses were obtained only of groups 1, 2, and 4 of igneous rocks. By fixing the responses

at different depths, the roots of volcanoes of 2 and 4 groups were determined at a depth of 470 km, and those of the first group (granites) at 996 km.

At the surface of 59 km, responses of gold were received; at a depth of 59.1 km, the signals were already absent. Signals of chlorine, iron, nickel, potassium, selenium, strontium, platinum, and mercury were also recorded on the surface of 59 km.

*Left rectangle.* When processing a fragment of an image from the surface, responses of oil, condensate, gas, amber, oil shale, argillite breccia, gas hydrate rocks, gas hydrates, ice (in gas hydrates), coal, anthracite, dead water were recorded.

Responses of 1—6, 7 and 8 groups of sedimentary rocks were recorded. By fixing responses at different depths, the roots of volcanoes of 1—6, 8, 9 and 10 groups of sedimentary rocks were determined at a depth of 470 km.

On surface of 57 km, responses were received of oil, condensate, gas and amber.

*Right rectangle.* When processing the image, responses of gas, dead water, lonsdaleite, and potassium-magnesium salt were recorded. Signals from 8 and 9 groups of sedimentary rocks, as well as 7, 8 and 9 groups of igneous rocks were registered.

At the surface of 50 km, signals were received only of 7—9 groups of igneous rocks, and at a depth of 150 km — only of 7th group. By fixing the responses of the ultramafic rocks at various depths, the volcano root was determined at 723 km depth.

On the surface of 57 km from the upper part of cross-section, only gas responses were received; there were no signals from oil and condensate.

By fixing the responses from the 7th group at various depths (5, 4, 3 km) and scanning cross-section from 3 km, step 1 m, the upper edge of these rocks was determined at a depth of 3300 m. On the surface of 3300 m, signals of 8, 9 and 10 groups of sedimentary rocks were received from the upper part of cross-section.

At the surface of 3300 m, responses at gas frequencies were obtained from the upper and lower parts of cross-section.

**Namoya gold deposit (Democratic Republic of Congo).** A photograph of large area with deposit is shown in Fig. 3 [1].

During frequency-resonance processing of entire image from surface, responses of oil, condensate, gas, oil shale, gas hydrates, coal, anthracite, deep and "dead" water, gold were recorded; signals from diamonds, lonsdaleites, and salt are not received.



**Fig. 3.** Photograph of Namoya gold deposit. The rectangular contour marks the areas, frequency-resonance processing of which was carried out separately



Responses from 1—6 groups of sedimentary rocks, as well as 1—5 groups of igneous rocks were recorded. By fixing responses at different depths, the root of granite volcano was determined at a depth of 470 km, and sedimentary rocks of 1—6 groups — at 723 km.

*Fragment of a photograph.* When processing a fragment of a photograph (a rectangular contour directly above the quarry, Fig. 3), responses of gold, deep and "dead" water, as well as of granites were recorded from the surface; no signals of oil, condensate, gas and sediment were received.

By scanning a photo fragment of quarry from surface, with a step of 10 cm, the responses of gold were obtained from intervals, m: 1) 44—218, 2) 403—509, 3) 578—627, 4) 662—1093, transition to a step 1 m, 5) 1925—3960 m (traced up to 4 km).

*Entire image without rectangular slice.* When processing a fragment of a photograph without a rectangular part from the surface, we obtained responses of gold from granites (with a delay), 1—6 groups of sedimentary rocks and granites. The roots of granite and sedimentary volcanoes were identified at depths of 470 km and 723 km.

On the surface of 57 km, responses were obtained of oil, condensate, gas, amber, oil shale, gas hydrates, coal, anthracite, "dead" and deep water, and gold.

By scanning a fragment of a photograph without a quarry from surface, with a step of 10 cm and 50 cm, the oil responses were obtained from following intervals: 1) 300 — (intensive — 880) — 927 m; 2) 1040 — (1500 — intensive) — 1560 m; 3) 1930 — (2190 — intensive) — 2250 m; 4) 2780—2860 m; 5) 2990 — (3130 —intensive) — (3200 — very intensive) — 3300 m; 6) 3650—4070 m; 7) 4235 — (4350 — intensive) — 4560 m; from 5 km — 1m step, 8) 5750—5910 m; 9) 6300 — (7000 — intensive) (7200 — very intensive) — 7370 m; 10) 8030 — (8335 — intensive) (8640 — very intensive) —

9100 m; 11) 9610—9760 m; at a step of 5 m, 12) 10990 — (13000 — intensive) (13800 — very intensive) — 16400 m (traced up to 16.5 km).

*Note.* We emphasize that by scanning a cross-section with steps of 50 cm, 1 m and larger, only response intervals at the frequencies of oil, condensate and gas are determined, within which it is advisable to look for productive reservoirs.

**Brief comments and conclusion.** Promptly carried out research has once again confirmed the efficiency of mobile direct-prospecting methods, as well as the feasibility of their additional use in prospecting for gold and hydrocarbon deposits.

For the authors of experimental works, the surveyed areas are additional objects on which the previously established facts (evidence) of following nature are confirmed:

1. Within deep channels (volcanoes), filled with sedimentary rocks of 1—6 groups, responses (signals) are almost always recorded at the frequencies of oil, condensate and gas, as well as in many cases, amber.

2. At the boundary of hydrocarbon synthesis 57 km, responses were obtained from oil, condensate, gas and amber, which testify in favor of their deep (abiogenic) genesis.

3. The fixation of responses of amber at the boundary of 57 km also testifies in favor of its deep genesis. Amber can be considered to be hydrocarbons in solid phase.

4. The results of cross-section scanning confirm the presence of hydrocarbon accumulations in the deep horizons of the cross-section.

5. Deposits of gold are formed only in "young" granite volcanoes with roots at a depth of 470 km.

The technology as a whole, as well as its individual methods, should be used in various regions for a preliminary assessment of the prospects for ores minerals, oil and gas potential of poorly explored and unexplored exploration blocks and local areas.

In general, the results of experimental studies, performed at various geological objects, replenish the existing database of surveyed structures and mineral deposits in various regions of the world. The materials of the conducted studies, accumulated in this database, will allow in the future to formulate statistically sound methodological recommendations for the combustible and ore minerals searching.

## REFERENCES

1. Namoya Mining gold mine. URL: [https://gh.opera.news/gh/en/business/1372f1f4fa6ed949f2ec058f5be87b7b?news\\_entry\\_id=4beefa03200623en\\_gh](https://gh.opera.news/gh/en/business/1372f1f4fa6ed949f2ec058f5be87b7b?news_entry_id=4beefa03200623en_gh)



2. Ten (10) largest gold deposits in the world. URL: <https://goldenfront.ru/articles/view/10-krupnejshih-zolotyh-mestorozhdenij-v-mire/>

3. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N., Bakhmutov V.G., Solovjev V.D. Geophysical investigation in the Ukrainian marine Antarctic expedition of 2018: mobile measuring equipment, innovative direct-prospecting methods, new results. *Geoinformatika*. 2019. No. 1. P. 5—27 (in Russian).

UDC 550.38. + 551.243

## 3D MAGNETIC MODEL OF THE TRANSCARPATHIAN DEPRESSION

***Orlyuk M.I., Bakarzhieva M.I., Marchenko A.V., Shestopalova O.Ye.,  
Drukarenko V.V.***

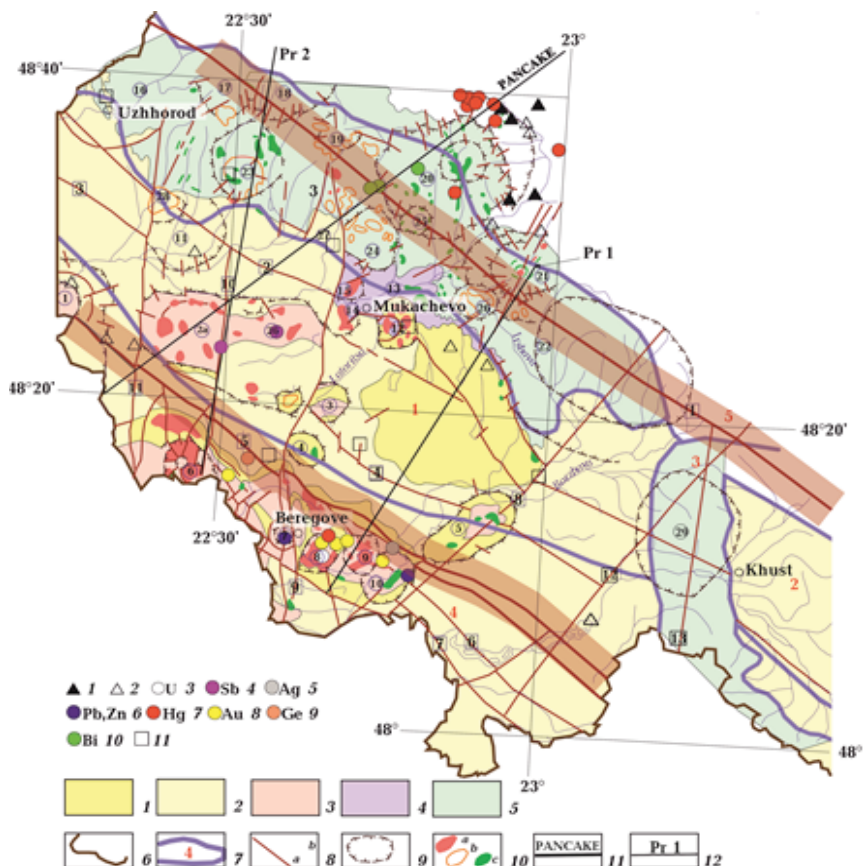
S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
orliuk@ukr.net

The research presents the results of a qualitative and quantitative analysis of the geomagnetic field and 3D magnetic modeling of the Transcarpathian Depression, as well as a comparison of the obtained results with fault-block tectonics, deep structure and distribution of a number of types of endogenous ore deposits and hydrocarbon accumulations. For the Transcarpathian Depression, the regional and local components of the geomagnetic field were identified for the first time, geological and geophysical characteristics were provided, and their tectonic interpretation was proposed.

**Research methodology.** For the analysis of the geomagnetic field and the development of 2D and 3D magnetic models and petrological-tectonic interpretation, a standard technique was applied, which consisted in the use of reliable initial data on magnetic maps  $\Delta B_a$ , experimental data on magnetic susceptibility  $\chi$  and residual magnetization  $J$ , as well as taking into account the results of geological and geophysical research. The magnetic model was developed according to the standard technique by solving the direct problem of magnetic exploration to clarify the geometric parameters of the sources and their magnetization [1, 2].

**3D magnetic model of Transcarpathian Depression.** Since the Transcarpathian region is an extremely interesting geological structure, in terms of geodynamics and by the presence of ore and mineral deposits, it is sufficiently well studied by geological and seismic methods [3—7].

The Transcarpathian Depression is characterized by a thin crust (about 25—30 km), dissected by faults into small blocks and by a powerful asthenosphere, the roof of which is located at depths of 65—70 km. According to



seismic data, the crust is stratified and it is possible to conditionally highlight the roofs of "basalts" at a depth of about 16 km and "granites" at a depth of about 6 km. The depth of the Mesozoic-Paleozoic basement is about 2—3 km (up to 5 km in some areas).

The Transcarpathian Depression has a block structure. The largest blocks correspond to the Chop-Mukachevo and Solotvyno Depressions, which are separated by the Oash deep fault (Fig. 1) [5, 8].

**Geomagnetic field.** Regional and local components can be distinguished in the composition of the geomagnetic field of the Transcarpathian Depression. The separation of the geomagnetic field for western Ukraine (according to a digital map of 1 : 500000) is generally presented in the works [1, 2, 9].

- ◀ **Fig. 1.** Tectonic scheme of the Transcarpathian internal depression, by [4, 5, 8]. *Sedimentary complex:* 1 — Sarmatian, 2 — Pannonian-Pliocene. *Volcanogenic complexes include volcanic structures (numbers in circles):* Sarmatian: 1 — Chop, 2 — Velyka Dobron' (2a — Barkasove volcano, 2b — Goronda volcano), 3 — Drysyn, 4 — Chikosh-Goronda, 5 — Shalanky, 6 — Kosyno, 7 — Bucha, 8 — Zolotista, 9 — Kvasovo, 10 — Kalimen; Panon-Pontic: 11 — Geivtsi, 12 — Zhukivka (buried), 13 — Kuchava, 14 — Palanka, 15 — Lovachka; Dacian-Romanian: 16 — Poprichnyi, 17 — Antalovets'ka, 18 — Makovytsia, 19 — Khotar, 20 — Syniak, 21 — Dekhmaniv, 22 — Martynsky Kamin', 23 — Ostra, 24 — Zhornyna, 25 — Shkitena, 26 — Dilok, 27 — Verkhnyi Koropets, 28 — Putka, 29 — Velykyi Sholles; 6 — borders of Ukraine; 7 — *tectonic structures* (numbers in rectangles in red): 1 — Chop-Mukachevo Basin, 2 — Solotvyno Basin, 3 — Vyhorlat-Gutyn Volcanic Ridge, 4 — Beregove Uplift Zone, 5 — Flysch Carpathians; 8, a — *main faults* (numbers in squares): 1 — Transcarpathia, 2 — Gazhyn-Mukachevo, 3 — Stretava-Geivtsi, 4 — Remety, 5 — Pre-Pannonia Ivanivtsy, 6 — Kalimen, 7 — Gecha, 8 — Irshava, 9 — Mukachevo, 10 — Rafainovo-Velyki Luchky, 11 — Gashpar, 12 — Vynogradiv, 13 — Oash and fault zones; b — zones of faults; 9 — boundaries of volcanic structures; 10 — subintrusive, subvolcanic bodies, dykes of acidic (a), moderately acidic composition (b); medium-main composition (c); 11 — seismic profile of PANCAKE DSS; 12 — interpretive profiles. *Mineral deposits and manifestations* (filled and empty triangles, circles and squares): 1 — oil, 2 — gas, 3 — uranium, 4 — antimony, 5 — silver, 6 — lead, zinc, 7 — mercury, 8 — gold, 9 — germanium, 10 — bismuth, 11 — brown coal

The regional magnetic field is characterized by an insignificant intensity, up to 85 nT at the maximum where the volcano-tectonic structures of Zolotista, Kvasovo and Kalimen are located.

The local magnetic field of the upper part of the crust ( $\Delta B_{a,loc}$ ) according to the technology of its acquisition, reflects the magnetic heterogeneity of the upper 2–4 km of the section of the Earth's crust.

**Three-dimensional magnetic model.** The created magnetic model of the Transcarpathian Depression reflects the regional and local sources of the geomagnetic field (Fig. 2).

The regional class magnetic source is located at depths from 6.0 to 13 km and has a magnetization of 1.0 A/m (see Fig. 2). In the section along the PANCAKE geotranssect, the magnetic source is of trapezium-shape, the northeastern edge of which roughly coincides with the Transcarpathian Fault. A magnetic model of the upper part of the section of the Earth's crust was created in more detail. To create it 68 sources of arbitrary shape were used, the horizontal distribution were shown by projections on the day surface (see Fig. 2)

**Summary.** The regional magnetic anomaly with an intensity of about 85 nT spatially coincides with the Chop-Mukachevo Depression. Anomaly is separated by the Transcarpathian fault, submeridional and northeast-trending

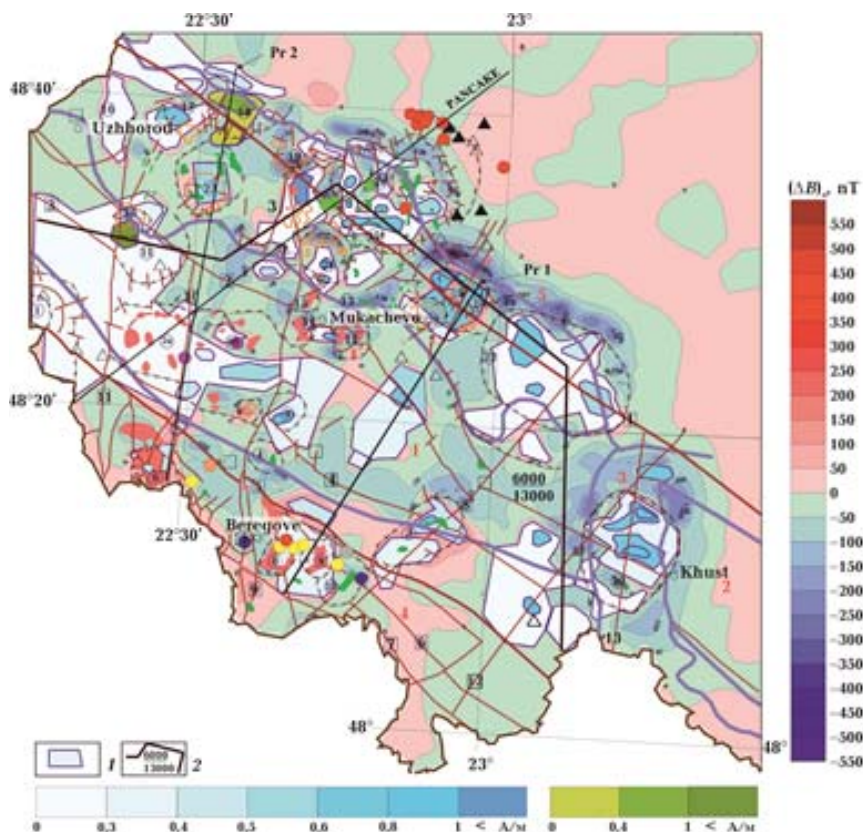


**Fig. 2.** Magnetic model of the Transcarpathian Depression. The first scale: magnetic sources were formed in the era of normal polarity, the second one — in the era of reverse polarity: 1 — projection on the daytime surface of magnetic sources of the uppermost part of the Earth's crust, 2 — projection on the daytime surface of a deep magnetic source. For other conventional signs, see Fig. 1

faults. The volcano-tectonic structures of the Vyhorlat-Gutyn Ridge, the Chop-Beregove Uplift, and the Velyka Dobron' Uplift are reflected in the magnetic model. The maximum depths of magnetic sources (up to 3.5 km) and their magnetization (1.22 A/m) are characteristic for the structures of the Vyhorlat-Gutyn Ridge, intermediate values of depths (2.0—3.0 km) and magnetization (up to 0.93 A/m) belong to the Chop-Beregove Uplift, and the minimum depths (up to 1.1 km) and magnetization (up to 0.7 A/m) are typical for the

Velyka Dobron' Uplift. Transcarpathian gas fields are tended to local positive magnetic anomalies and are localized above a deep magnetic source in places with the maximum thickness of Neogene deposits. Within the Beregove Uplift, positive anomalies are intrinsic to andesite porphyrite shafts and andesite domes of Sarmatian age that are associated with gold, gold-polymetallic, and silver mineralization. A zone of antimony mineralization is associated with the Pannonian-Pontic volcanic structures along the southern foot of the Vyhorlat-Gutyn Belt, deposits and occurrences of bismuth and mercury are closely associated with intrusive formations of Dacian-Romanian age.

## REFERENCES

1. Orlyuk M.I., Marchenko A.V., Bakarjieva M.I. Geomagnetic field of the western region of Ukraine in connection with the fracture-block tectonics and hydrocarbon deposits. *XX<sup>th</sup> International Conference on Geoinformatics – Theoretical and Applied Aspects*. (11–14 May 2021, Kyiv, Ukraine). Paper 21067\_ENG. Conference CD-ROM Proceedings, P. 186–192. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.20215521067>
2. Orlyuk M., Bakarjieva M., Marchenko A. Magnetic characteristics and tectonic structure of the Earth's crust of the Carpathian oil and gas region as a component of complex hydrocarbon criteria. *Geophys. Journ.* 2022. 44(5). P.77–105. <https://doi.org/10.24028/gj.v44i5.272328> [in Ukrainian].
3. Maksymchuk V.Yu., Pyrizhok N.B., Pronyshyn R.S., Tymoshchuk V.R. Some peculiarities of the seismicity of Transcarpathians. *Geodynamics*. 2014. 2(17), P. 139–149. <https://doi.org/10.23939/jgd2014.02.139> [in Ukrainian].
4. Matskiv B.V., Zobkov O.V., Kovalyov Yu.V. et al. Report on the geological survey of the scale 1:200,000 of the territory of tablets M-34-XXIX, M-34-XXXV, L-34-V (Uzhhorod group of sheets), carried out in 1991-1996, Berehove, 1996. 413 p. Geoinform [in Ukrainian].
5. Prykhodko M.G., Ponomaryova L.D. Geological structure of the Transcarpathian depression. *Kyiv: UkrDGRI*, 2018. 84 p. [in Ukrainian].
6. State geological map of Ukraine. Scale 1 : 200000. Carpathian series, Uzhhorod group of sheets M-34-XXIX(CHIHA); M-34-XXXV (Uzhhorod); L-34-V (CATY-MAPE). *Kyiv*, 2003 [in Ukrainian].
7. Murovska G.V. Deep structure and alpine geodynamics of the Carpathian and Crimean-Black Sea regions of Ukraine: Extended abstract of Doctor's thesis. *Kyiv*, 2019. 35 p. [in Ukrainian].
8. Atlas of oil and gas deposits of Ukraine. In 6 vol. V. 4–5. Western oil and gas region of Ukraine. / Ed. M.M. Ivanyuta. *Lviv: Center of Europe*, 1998. 710 p. [in Ukrainian].
9. Orlyuk M.I., Bakarzhieva M.I., Marchenko A.V., Shestopalova O.Ye., Drukarenko V.V. The geomagnetic field of the Ukrainian Carpathians and the 3D magnetic model of the Transcarpathian Depression. *Geophys. Journ.* 2023. 45(4). (In print).

**DEEP SEEPS' SOURCES AND GAS ACCUMULATION:  
NEW POSSIBILITIES OF DISTANT ASSESSMENT  
(BY FR RESULTS IN THE NORTH SEA)**

***Soloviev V.<sup>1</sup>, Yakymchuk N.<sup>2</sup>, Korchagin I.<sup>1</sup>***

<sup>1</sup> S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
solvalera@ukr.net; korchagin.i.n@gmail.com

<sup>2</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, Ukraine,  
yakymchuk@gmail.com

The cold methane seeps area presence can indicate the existence of a deep gaseous reservoir. For this reason, seeps and pockmarks may be useful indicators of hydrocarbon sources for prospecting. The new data of the frequency-resonance technologies application for the study of the sources and processes of seeps and pockmarks formation in some areas of the North Sea are presented where the study of seepage areas may help in predicting the hydrocarbon distribution in the research structures. We consider that the sources of active seeps' fluid are mostly unclear now, and our results confirm the crust-mantle gas fluids' influence on the nature and degassing processes features in the studying structures of the North Sea. The results of FR studies at the sites of nine deep wells in the North Sea confirmed the real possibility of FR technologies use in successful gas and oil prospecting problems solving.

The modern technologies for the interpretation of Earth remote sensing data (ERS-data) also include mobile frequency-resonance (FR) technologies for processing the ERS data, which allow quickly observing the most promising areas for their detailed examination by traditional geophysical methods [1—4]. We used these technologies for researching the seepage and pockmarks fields in some areas of the North Sea [1—3].

The use of FR-sounding technologies allows for determining the probable depth and the origin of geological sources of seepage. Mobile direct-prospecting methods can be used to assess the prospects of oil and gas potential of large prospecting blocks and local areas, assessment of the prospects of oil and gas deposits discovering in the deep horizons of cross-section, searches, and localization of deep channels for the migration of fluids into the upper horizons of the cross-section.

It's known that gaseous emissions are dominated by methane  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ . The height of gas flares is most often equal to 100—200 m, and in deep-sea structures, it can exceed 500—800 m. Only a small part of these gases is released in the emission centers and enter the atmosphere (at the bottom depths of more than 200—300 m). On the bottom, local centers of emission are formed as mud ac-

cumulations and craters (pockmarks) — local depressions ranging in size from a few meters to many hundreds of meters, their depth can reach tens of meters [4, 5].

**General principle and methods.** The express technologies used in the work include modified methods of FR processing and decoding of ERS data and photographs. They are based on the experimentally proven assumption that a large amount of a homogeneous substance creates an electromagnetic field characteristic of a given substance, the radiation power of which is proportional to the concentration of the substance [2, 3, 6].

Databases of chemical elements, minerals, oil, and condensate samples, as well as sedimentary, igneous, and metamorphic rocks, classified and divided into separate types and groups, the resonance frequencies of which are used in the processing satellite images and photographs, became important components in the modifications of direct search methods. Photographs of used sets of samples of sedimentary, metamorphic, and igneous rocks are borrowed from the electronic document on the website <http://rockref.vsegei.ru/petro/> [2, 3, 6].

**Gas fluids as hydrocarbon processes indicator.** Examples of FR technologies used to obtain depth characteristics of some discovered seepage areas in the central part of the Norwegian Sea [1—3] are considered below.

#### **Scanner structure.**

The results of studies of some seeps and pockmarks ("Scanner", "Challenger") in the North Sea showed that methane emission through "gas pipes" comes from different horizons (Fig. 1).

An important component of the "gas pipe" system of the Scanner pockmark is the fault zone, which consists of a number of vertical cracks filled with near-surface and deep-seated gas [7].

A. Judd [3] assumed that in the area where the Scanner and Challenger active pockmarks were located, the degassing process covered not only bottom sediments at depths less than 100 m below the bottom. Gas accumulations were found at depths of 230—390 m and 960—1100 m, which indicated deep sources of degassing in the sediments.

The FR technologies had shown also that the gas accumulations are located in the upper part of sediments with a total thickness of 4800m. Gas signals of the "Challenger" pockmark were recorded at the bottom level and at a depth of 839—1635 m, i.e. the degassing process covered a part of the sedimentary sequence (Paleogene), below which the presence of a salt volcano was assumed (Fig. 1).

The possibility of conducting a remote expert assessment of the real prospects for hydrocarbons of individual local structures of the North Sea prior to



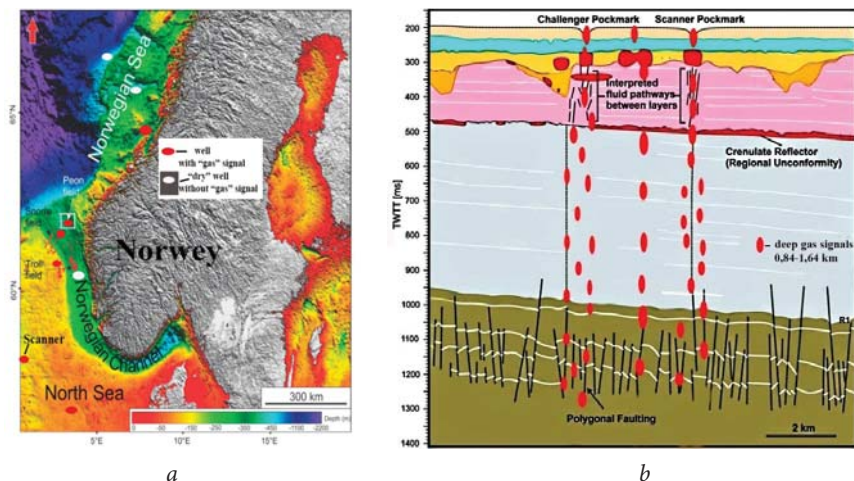


**Fig. 1.** Bathymetry map of North Sea and Norwegian Sea (*a*) with location of the Scanner and the Peon Structures [7], and deep well location with FR results data; *b* — geological section of "Scanner" and "Challenger" pockmarks structure [7] with FR results

drilling prospecting is shown for nine deep wells (Fig.1). Our early experiments have shown that the conditions for the synthesis of oil, condensate, and gas at the 57 km surface are created only in 5 types (from the 10 volcanic complexes): 1) salt, 2) 1—6 th groups sedimentary rocks, 3) limestone, 4) granite and 5) ultramafic.

There are some proposed criteria for the prospects of hydrocarbon detecting within exploration areas: *a*) anomalous responses at the frequencies of oil, condensate, gas, and methane-oxidizing bacteria fixation (from the surface); *b*) establishing the presence of a volcanic structure in the survey area; *c*) scanning determination the cross-section intervals (depths and thicknesses) of responses at the frequencies of oil, condensate, and gas.

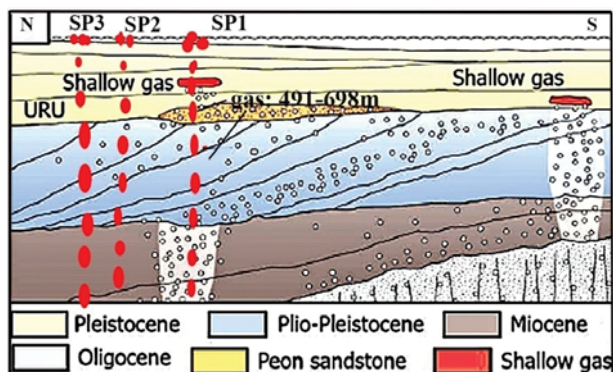
Our study data show that in local deep wells areas (3 wells, Fig. 1, *a*), within which the responses at frequencies of hydrocarbons and methane-oxidizing bacteria are not registered, the drilled wells at the well points will be "dry". There are also six wells (Fig. 1, *a*) where the FR data confirm the deep gas fields presence and depths and thicknesses of gas intervals.

**Peon — gas field, North Sea.** Peon area is located (Fig. 1) at the base of a regional unconformity in the outer part of Norwegian Channel [8].

The results of the FR study on this new shallow gas field in the northern North Sea (Fig. 2) show that at the 35/2-1 well the active signal of gas regis-



Fig. 2. The geological interpretation of seismic data and fluid migration of Peon field area [9] with FR results data



tered at 491—698 m depth. There is a fixed degazation process of deep gas at additional scanning points (SP2, SP3) too (Fig. 2).

The FR data show that gas signals fixed under the Peon field at depth up to 982 m (SP2) and up to 1400m (SP3) and deeper in the northern part of the Peon area.

**Conclusions.** FR scanning data for Scanner and Challenger seeps and pockmarks area in the North Sea showed that the intensity and dynamics of their formation partly depended on the inflow of gas fluids from deep sources because of active degassing processes in the continental margin structures.

The FR sounding technologies use makes it possible to determine the probable depth of geological sources at active migration centers in Scanner and Peon areas. The conducted studies have confirmed that these structures can be an indicator of shallow and deep accumulations of hydrocarbon in these areas.

Some added criteria for the prospects of hydrocarbon detecting within exploration areas are proposed.

The possibility and results of conducting a remote expert assessment of the real prospects for hydrocarbons of individual local structures of the North Sea prior to drilling prospecting is shown.

In local areas, within which the responses at frequencies of hydrocarbons and methane-oxidizing bacteria are not registered, the drilled wells at the well-points will be "dry".

## REFERENCES

1. Bellwald B., Planke S., Vadakkepuliambatta S. et al. Quaternary and Neogene Reservoirs of the Norwegian Continental Shelf and the Faroe-Shetland Basin. *First Break*. 2022. 40. No. 6. P. 43—54. <https://doi.org/10.3997/1365-2397.fb2022045>

2. Callow B., Bull J.M., Provenzano G., et al. Seismic chimney characterisation in the North Sea – Implications for pockmark formation and shallow gas migration. *Marine and Petroleum Geology*. 133. 2021. 105301.
3. Mikalsen H. Reservoir structure and geological setting of the shallow PEON gas reservoir. Master's Thesis. Oslo, 2014. P. 91.
4. Judd A., Hovland M. Seabed Fluid Flow. The Impact on Geology, Biology, and the Marine Environment. Cambridge, 2007. 475 p.
5. Soloviev V., Yakymchuk N., Korchagin I. Pockmarks, seep sources, and degassing processes in the polar region structures. *New Concepts in Global Tectonics Journal*. 2023. 11, No. 1. P. 35—47. URL: <http://www.ncgtjournal.com/journals.html>
6. World ocean review. Living with the oceans. 2019 The Arctic and Antarctic — Extreme, Clinically Crucial and in Crisis. 330 p.
7. Yakymchuk N., Korchagin I., Levashov S, Soloviev V. Volcanism, geofluids and degassing processes in the structures of the continental margins of the Earth's Polar regions. (Review based on the results of frequency-resonance studies). Chisinau, Republic of Moldova, GlobeEdit, 2022. 285 p.
8. Yakymchuk M., Korchagin I., Soloviev V. Some Results of Direct FR Technology Applied to Study Methane Seepage Areas in the Arctic Region. *Advances in Geological and Geotechnical Engineering Research*. 2023. 05, No. 03. P. 25—38. URL: <https://ojs.bilpublishing.com/index.php/agger>
9. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N., Javadova A. Application of frequency-resonance methods of satellite image processing for hydrogen and living water accumulations searching within local areas in Europe. *Conference Paper, WMSESS*, September 2021.

UDC 528.88+551.21+553.98

## **THE NEW DATA ON DEEP SOURCES OF ACTIVE GAS SEEPAGE IN THE WESTERN SPITSBERGEN AREA**

***Soloviev V.<sup>1</sup>, Yakymchuk M.<sup>2</sup>, Korchagin I.<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
solvalera@ukr.net, korchagin.i.n@gmail.com

<sup>2</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, Ukraine,  
yakymchuk@gmail.com

The new results of the frequency-resonance technologies application for the study of the sources and processes of seeps and pockmarks formation in the Arctic (central Spitsbergen, Isfjorden) are considered. Our experience of studying the Arctic methane seeps and pockmarks fields' shows that the intensity and dynamics of their formation depend mostly on the gas fluids inflow from deep sources, and the use of FR-sounding technologies allows for determining the probable geological sources of migration. The seep and pockmark areas study results confirm the crustal-mantle gas fluids' influence on the nature and degassing processes features in the shelf and marginal structures.

New additional data on the migration of deep fluids processes and features of the hydrocarbon distribution for profiles in the Isfjorden region are presented. Obtained results' studies of the Spitsbergen seep areas have confirmed the presence of modern zones of active gas migration into the atmosphere, which is an important factor in the climate change processes.

New mobile FR technologies for the interpretation of Earth remote sensing data (ERS-data) were used to complement the results of complex geological and geophysical research of the Arctic shelf structures areas [1—3]. Special attention to the identification and study of modern methane-degassing sites is connected with the assessment of their impact on the processes of global climate change [4, 5].

We presented new data on gas seepage distribution and origin obtained for some central Spitsbergen structures, and areas in the Isfjorden area with active methane emission were confirmed.

Central part of Spitsbergen (Isfjorden area). The degassing processes investigation in this area contributed to the study of the dynamics of the dissociation of gas hydrates and gas emissions associated with paleoclimatic changes in the region. Their important result was the identification of numerous fields of seeps and pockmarks, as well as associated "degassing pipes" and systems of tectonic faults extending to considerable depths [6—8].

Analyses of source rock and fluid seepage data in Isfjorden indicate an active petroleum system with fluid migration reaching the seafloor [6, 9].

The distribution of more than 1300 pockmarks in Isfjorden [7] has a mosaic character, and most actively expressed fields are spatially associated with known active fault zones of the Svalbard fold-thrust belt and other faults (Billefjorden, Isfjorden Fault Zones).

In the central part of Spitsbergen the flow of thermogenic gas along fault zones and large tectonic lineaments may be the main geological factor in the formation of seeps and pockmarks, and other factors (the presence of free gas accumulations, filtration processes, seismic activity, and etc.) may be also important.

Fig. 1 shows the position of scanning points (SP1-SP4) in the central part of Spitsbergen, in Isfjorden area. One of the scanning points (SP1) is located in the north of Isfjord, in the Nordfjord, in the central part of a large seep and pockmark area, formed on the southeastern continuation of the Blomesletta fault.

In SP1 FR signals from oil, gas, gas condensate, carbon dioxide, methane-oxidizing bacteria, yellow phosphorus, gas hydrates and anthracite have been registered. The sounding was carried out to a depth of 4789 m. Responses at the gas frequency were obtained at depth, m: 1335—1932; 2459—3321; 3933—4467 (Fig. 1, *b*).

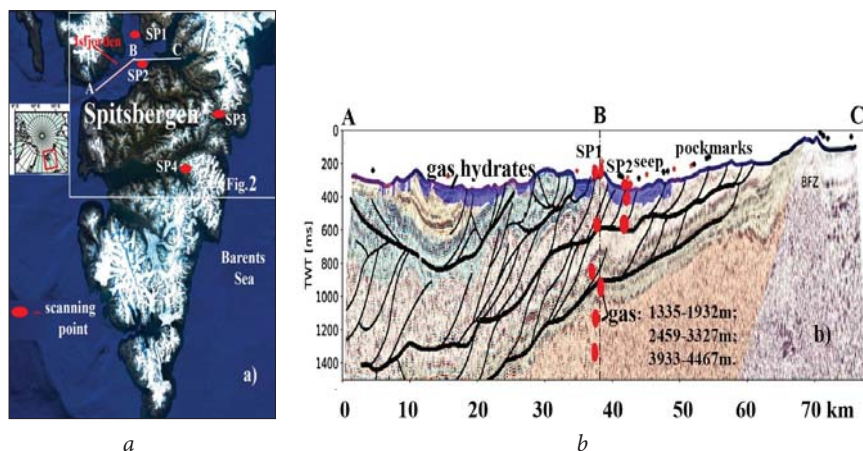


**Fig. 1.** Satellite image of the central Spitsbergen, the position of the scanning points (a), and the deep geological cross-section [9, simplified] with gas hydrate extents of A—B—C-profile (b) in the Isfjorden with the result of FR-data interpretation. BFZ: Billefjorden Fault Zone

Seep genesis can be determined by the influx of hydrocarbon fluids (of biogenic or thermogenic origin), decomposition of gas hydrates, thawing of permafrost, and a number of other factors operating in polar latitudes.

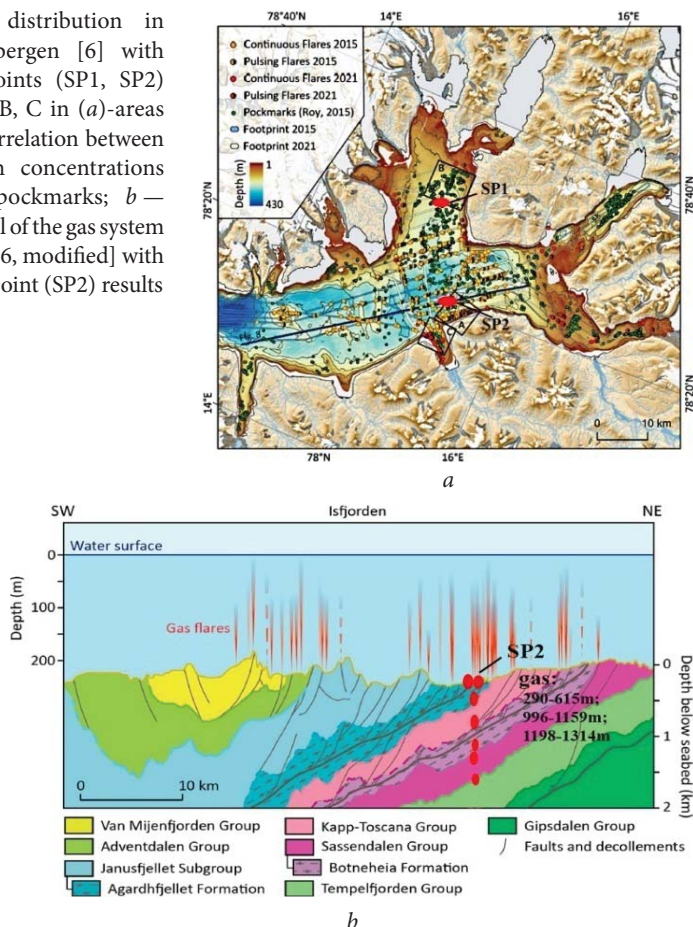
Geochemical analysis of hydrocarbon anomalies in the near-surface marine deposits of the fjords in the west Spitsbergen indicates a mixed (thermogenic and biogenic) nature of gases, and faults, high permeability layers, heavily fractured units and igneous intrusions channel the gas seepage into the water column [9, 10].

In SP2 the signal of gas and yellow phosphorus and their degassing from the surface (–0) is fixed, the 7th sediment, the gas signal is fixed in the intervals: 290—615 m, 996—1159 m, 1198—1314 m (Fig. 2). The degassing processes and gas migration into the atmosphere at sounding point 2 (SP2) were fixed too.

Scanning points SP3 and SP4 located in areas where the supersaturated with methane groundwater springs with isotopic evidence of a thermogenic source have formed, and annual methane emissions from proglacial ground waters to be up to 2.31 kt across the Spitsbergen archipelago [10].

In SP3 (Fig. 3) the signals of oil and gas condensate are fixed and gas degassing was recorded. The gas signal was recorded in the depth range of 12.7—72 m, 152—202, 318—1426, 1605—2065, 2599—3507, 4010—4570, 5444—5929 m, further from probing was not conducted. The depth ranges of 2599—3507 m, 4010—4570, 5444—5929 m are the most perspectives.

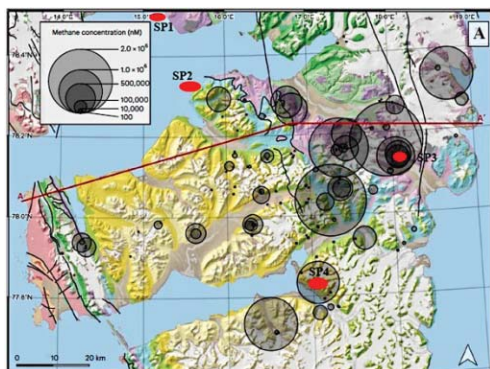
**Fig. 2.** Flare distribution in Isfjorden, Spitsbergen [6] with FR scanning points (SP1, SP2) location (*a*). A, B, C in (*a*)-areas with different correlation between areas with high concentrations of flares and pockmarks; *b* — conceptual model of the gas system across Isfjorden [6, modified] with FR scanning of point (SP2) results



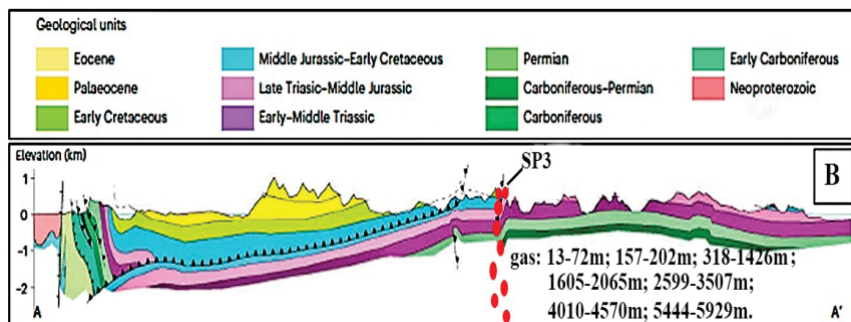
In SP4 (Fig. 3) the signals of oil and gas condensate are fixed and gas degassing is recorded. The gas signal was recorded in the depth range 17.1—70 m, 161—215; step 10 cm 563—916 m, 1139—1523, 2012—2638, 3148—4282, 4412—5105, 5465—5963 m, further from probing was not conducted. The depth ranges of 2012—2638 m, 3148—4282, 4412—5105, 5465—5963 m are the most perspectives.

**Main results.** The new data obtained from studies of seep fields and pockmarks in the central Spitsbergen (Isfjorden) confirm the complex gas genesis of cold seeps formed mostly due to the influx of gases from different deeps in degassing process as well as the dissociation of methane hydrates in these area. The re-





a



b

**Fig. 3.** Methane concentrations of sampled proglacial groundwater springs (A) displayed by bubble size over a geological map of central Spitsbergen with scanning points and the A—A' cross section profile location [10]. Black lines on the map — geological faults; B — profile A—A' cross section with FR-sounding of point (SP3) results

sults of FR studies in the places of melting and retreat of glaciers (Isfiord area, SP3, SP4) showed that methane brought to the surface by groundwater has a deep nature. Intense responses from the gas were recorded in a wide range of depths (6 km or more), which can serve as an indicator of its large accumulations in this area.

## REFERENCES

1. Yakymchuk, M., Korchagin, I., Levashov, S., et al. *Вулканізм і процеси дегазації в структурах полярних регіонів Землі (огляд за результатами частотно-резонансних досліджень)* (Ukrainian) [Volcanism and degassing processes in the structures of the Earth's Polar Regions (review based on the results of frequency-resonance studies)]. Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L Publishing group: London, 2022. P. 276. URL: <https://morebooks.de/shop-ui/shop/search?q=978-620-0-63606-5&page=1>
2. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N., Bakhmutov V.G., Solovjev V.D. Geophysical investigation in the Ukrainian marine Antarctic expedition of 2018: mobile measuring equipment, innovative direct-prospecting methods, new results. *Geoinformatika*. 2019. No. 1. P. 5—27.

3. Yakymchuk M., Korchagin I., Soloviev V. Some Results of Direct FR Technology Applied to Study Methane Seepage Areas in the Arctic Region Advances in Geological and Geotechnical Engineering Research. Vol. 05, Iss. 03. 2023. URL: <https://ojs.bilpublishing.com/index.php/agger>

4. Bogoyavlensky, V.I., Sizov, O.S., Nikonov, R.A., et al. Earth degassing in the Arctic: The genesis of natural and anthropogenic methane emissions. *Arctica: Ecology and Economy*. 2020. 39, 6-22. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2020-3-6-22>

5. WMO Greenhouse Gas Bulletin (GHG Bulletin): The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2021 [Internet]. URL: <http://www.indiaenvironmentportal.org.in/content/473810/greenhouse-gas-bulletin-ghg-bulletin-the-state-of-greenhouse-gases-in-the-atmosphere-based-on-global-observations-through-2021/>

6. Rodes N., Betlem P., Senger K. et al. Active gas seepage in western Spitsbergen fjords, Svalbard archipelago: spatial extent and geological controls. *Front. Earth Sci.* 2023. 11:1173477. <https://doi.org/10.3389/feart.2023.1173477>

7. Roy S., Senger K., Hovland M. et al. Geological controls on shallow gas distribution and seafloor seepage in an Arctic fjord of Spitsbergen, Norway. *Mar. Pet. Geol.* 2019. 107. P. 237—254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.05.021>

8. Soloviev V., Yakymchuk N., Korchagin I. Pockmarks, seep sources, and degassing processes in the polar region structures. *New Concepts in Global Tectonics Journal*. 2023. 11, No. 1. P. 35—47. URL: <http://www.ncgtjournal.com/journals.html>

9. Betlem P., Roy S., Birchall T. et al. Modelling of the gas hydrate potential in Svalbard's fjords. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. 94, 104127. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104127>

10. Kleber G.E., Hodson A.J., Magerl L. et al. Groundwater springs formed during glacial retreat are a large source of methane in the high Arctic. *Nat. Geosci.* 2023. 16. P. 597—604 <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01210-6>

UDC 528+550.837+553.98

## **ABOUT POSSIBILITY OF UKRAINE TERRITORY RECONNAISSANCE SURVEYING BY DIRECT-PROSPECTING METHODS WITH AIM OF BLOCKS DETECTING FOR OIL, GAS AND HYDROGEN PROSPECTING**

***Yakymchuk M.<sup>1</sup>, Korchagin I.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, Ukraine,  
[yakymchuk@gmail.com](mailto:yakymchuk@gmail.com)

<sup>2</sup>S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
[korchagin.i.n@gmail.com](mailto:korchagin.i.n@gmail.com)

The abstract presents a description of project for Ukraine territory surveying in reconnaissance mode in order to identify promising blocks for oil, gas, natural hydrogen

detailed prospecting. Prepared project of survey of Ukraine territory can be quickly implemented with using the mobile and low-cost technology, that include modified methods of satellite and photo images frequency-resonance processing, vertical electric-resonance sounding of a cross-section, as well as a method of integrated assessment of oil and gas prospects of large prospecting blocks and local areas.

**Introduction.** In 2019—2022 in various regions of the globe, a significant number of experimental research has been carried out in order to test frequency-resonance methods of satellite images and photographs processing and decoding [1], as well as to develop and improve methodology of their practical application during solving geological and geophysical exploration problems of various nature.

The results of mobile technology approbation in the mode of integral assessment of the oil and gas potential of large blocks (licensed, including) demonstrated that in this mode the technology can be used for operational survey of the territories of individual countries in order to determine (select) the most promising blocks (areas) to conduct detailed prospecting for specific types of minerals. In this regard, in 2022, projects for a reconnaissance survey of the territories of a number of countries in various regions of the globe were prepared and proposed. This thesis describes the features of the projects of Ukraine territory reconnaissance survey in order to identify the most promising areas and sites for detailed prospecting for oil and gas, natural hydrogen, ore minerals and water.

**Projects of Ukraine territory reconnaissance survey. Oil and gas project.** The results of approbation and practical application of the direct-prospecting technology of satellite images and photographs frequency-resonance processing allow us to reasonably conclude that their targeted use in the search and exploration of oil and gas deposits can significantly speed up and optimize the exploration process. Promptly carried out reconnaissance surveys of the territories of large blocks in various regions of the world (in Ukraine, including) can be considered as additional confirmation of the potential capabilities of mobile direct-prospecting technology. On the other hand, the results of the survey of large blocks indicate the potential possibility of a reconnaissance survey of the entire Ukraine territory in order to identify the most promising areas (blocks) for oil and gas detailed exploration.

For the practical implementation of this project, the satellite image of Ukraine territory may be divided into separate blocks, the frequency-resonance processing of which will be carried out separately. One of the possible options for dividing a satellite image of the Ukraine territory into separate fragments is shown in Fig. 1. This image with rectangular contours shows 180 local fragments (blocks) for processing.



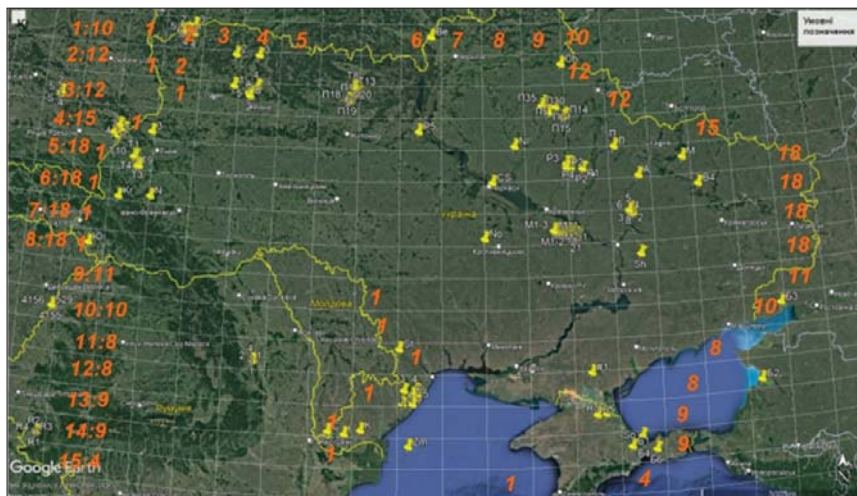


*Fig. 1. Satellite image of Ukraine territory*

Frequency-resonance processing of all 180 fragments of the Ukraine satellite image can be performed quite quickly. During image processing, the following set of measurement procedures may be performed: a) fixation from the surface of anomalous responses at frequencies of oil, condensate and gas; b) registration of signals at the frequencies of methane-oxidizing bacteria; c) establishing the presence of a volcanic structure within the survey area, in which there are conditions for the hydrocarbon's synthesis at a depth of 57 km; additional fixation of responses of oil, condensate and gas at this depth; d) fixing signals at frequencies of oil, condensate and gas from lower part of cross-section at depths of 5, 10 and 15 km in order to assess prospects of oil and gas discovering in deep horizons of cross-section.

The listed procedures of instrumental measurements have fully demonstrated their effectiveness and informativeness in the process of direct-prospecting methods approbation in the areas (sites) of drilling exploratory wells on onshore and offshore in various regions of the globe and basalts volcano's location [1—3].

*Notes.* Additional procedures for instrumental measurements and the features of their implementation within the framework of this project can be formulated (clarified), if the expediency of its implementation will be recognized in Ukraine.

Within the most promising for oil and gas blocks, found in Ukraine, detailed prospecting can also be quickly carried out using methods of satellite images and photographs frequency-resonance processing. The prepared frag-

ments of a satellite image of Ukraine territory (Fig. 1) can be additionally processed in the reconnaissance mode within the framework of separate projects for identifying blocks that are promising for detailed prospecting for: a) natural hydrogen; b) ore minerals; c) water.

**Hydrogen project.** During frequency-resonance processing of each fragment of the Ukraine territory image in the reconnaissance mode for natural hydrogen searching, a limited set of instrumental measurements of the following nature may be performed separately: a) procedure for recording signals (responses) at frequencies of the 6th group of igneous rocks (basalts); b) the procedure for determining the depth of basalt volcano root (in the case of fixing responses from the surface at basalt frequencies); c) procedures for fixing signals (responses) at the frequencies of hydrogen, phosphorus (red) and hydrogen bacteria; d) instrumental measurements to confirm (or establish absence) of hydrogen migration into atmosphere.

The expediency of implementing the listed set of instrumental measurement procedures during the survey is due to results of direct-prospecting methods testing in various regions of globe. The materials of numerous studies allow us to state following: a) responses at hydrogen frequencies are recorded almost everywhere during instrumental measurements in the contours of basalt volcanoes; b) red phosphorus is almost always present in basalt volcanoes; c) hydrogen bacteria create their colonies in the upper part of cross-section in the areas of hydrogen migration into atmosphere.

To implement the second stage of the work, one of two conditions was met: within one surveyed fragment basalt complexes with hydrogen were found and responses were recorded at the frequencies of red phosphorus and hydrogen bacteria. Further continuation of research within local block is possible only with the participation of at least one Ukraine company in the implementation of the "project".

At the second stage of project implementation within local block, studies of the following nature can be performed: a) the satellite image of the block may be processed in a detailed mode in order to localize areas (zones) of the basalt volcano's location and select the most promising for exploratory wells drilling for hydrogen; b) in the contours of the most promising local zones, a detailed scanning of cross-section will be performed in order to determine the depths and thicknesses of hydrogen reservoirs in the cross-section above the basalts, as well as in the basalts directly; c) within promising local zones, the depths and thicknesses of reservoirs with living (healing) water may be determined by detailed scanning, and healing properties of living water in identified reservoirs of cross-section may be also studied.

Based on the results of detailed processing of satellite image of local block, a decision will be made to drill exploratory wells in the most promising local areas. At the initial stage of drilling, wells can be designed to study reservoirs with hydrogen in the upper horizons of cross-section. During drilling, reservoirs with living water can also be studied. Based on the results of the first wells drilling, a decision can be made on the next stages of research for the further implementation of the "project".

*Approbation of direct-prospecting technology on Ukraine territory.* In this report, it is also worth noting that mobile technology has been extensively tested in various regions of Ukraine. Information about these pilot studies may be of interest to companies and investment centers that will consider participation in the implementation of proposed reconnaissance survey projects for Ukraine territory.

The results of the experimental work performed on the territory of Ukraine are presented in published articles and materials of various conferences, including those listed in the list of publications [1—3]. Some surveyed local sites and areas in Fig. 1 are marked with yellow markers. In addition, we pay attention to the following materials of experimental work.

The studies carried out in local areas along profiles within the Ukrainian Shield and in the Carpathian region.

Along the seismic profiles in the DDB, experimental studies were carried out within the 21st local area. Basalt volcanoes with hydrogen and living water were identified in five sites, diamond-bearing kimberlite volcanoes within three. Responses at HC frequencies were recorded in the contours of three volcanoes with sedimentary rocks of 1—6 groups [3].

Along the seismic profile of 2021 on the territory of Ukraine, basalt volcanoes with hydrogen and living water were found within 11 areas! Signals at HC frequencies were recorded at 8 sites in volcanoes of sedimentary rocks of 1—6 groups [3].

On the Ukraine territory, reconnaissance studies were also carried out on the areas where famous places of worship are located, as well as numerous local areas with aquifers (including healing water) and within several resort centers with mineral water. The surveyed sites with religious buildings are located in the contours of basalt volcanoes, through which hydrogen migrates to the upper horizons of cross-section and, further, into the atmosphere. Almost all surveyed local areas with sources of living water were found within volcanic structures, filled with basalts, and most areas with sources of dead water were found within volcanoes, filled with limestones. Conditions for the

synthesis of living water in basalt volcanoes exist at depths of 68 km or 69 km, and for dead water in limestones at a depth of 48 km. Local areas of springs with living (healing) water location are promising for natural hydrogen searching! The resort center in Truskavets is located within basalt volcano, and the deposits of mineral water in Mirgorod, Sataniv and Morshyn are located in contours of volcanic structures, filled with limestone. Springs with mineral water of the Narzan type in the Uzhgorod region were found in volcanoes with ultramafic rocks, in which potassium-magnesium salt is present. In the contours of many surveyed basaltic volcanoes, in the upper part of cross-section, including at a shallow depth, instrumental measurements have established the presence of reservoirs with living (healing) water and hydrogen. The instrumental measurements confirmed the facts of hydrogen migration into the atmosphere.

**Brief comments and conclusion.** The processing of satellite images and photographs is carried out in laboratory conditions, without organizing and conducting field geological and geophysical studies. In connection with this feature of the technology of satellite images frequency-resonance processing, the proposed projects of reconnaissance survey of entire Ukraine territory (including areas within economic zone of Black and Azov Seas) in order to identify the most promising blocks for conducting detailed prospecting for hydrocarbons and natural hydrogen can be realized in a very short time. Ultimately, this will significantly speed up exploration work for oil, gas, hydrogen in Ukraine, as well as reduce financial costs of their implementation.

#### REFERENCES

1. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N., Bakhmutov V.G., Solovjev V.D. Geophysical investigation in the Ukrainian marine Antarctic expedition of 2018: mobile measuring equipment, innovative direct-prospecting methods, new results. *Geoinformatika*. 2019. No. 1. P. 5—27 [in Russian].
2. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N. Technology of frequency-resonance processing of remote sensing data: results of practical approbation during mineral searching in various regions of the globe. Part I. *Geoinformatika*. 2019. No. 3. P. 29—51; Part II. *Geoinformatika*. 2019. No. 4. P. 30—58; Part III. *Geoinformatika*. 2020. No. 1. P. 19—41; Part IV. *Geoinformatika*. 2020. No. 3. P. 29—62; Part V. *Geoinformatika*. 2021. No. 3—4. P. 51—88 [in Russian].
3. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N. On the prospects of the technology of remote sensing data frequency-resonance processing using when conducting profiles geoelectric and seismic studies. *Geoinformatika*. 2021. No. 3—4. P. 18—50 (in Russian)].

## MOBILE METHODS OF SATELLITE IMAGES FREQUENCY-RESONANCE PROCESSING: RESULTS OF TESTING WITHIN THE BLOCK 23 LOCATION ON ISRAEL OFFSHORE

*Yakymchuk M.<sup>1</sup>, Korchagin I.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Applied Problems of Ecology, Geophysics and Geochemistry, Kyiv, Ukraine,  
yakymchuk@gmail.com

<sup>2</sup>S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
korchagin.i.n@gmail.com

The results of reconnaissance surveying with direct-prospecting methods of satellite and photo images frequency-resonance processing using show that Hercules structural uplift within the Block 23 location on Israel offshore is formed by a volcanic complex filled with siliceous rocks. In the contours of volcanoes of this type, conditions for the synthesis of hydrocarbons at the boundary of 57 km are not created. Drilling exploratory wells on this structure and within another parts of Block 23 is impractical.

To demonstrate the operability and efficiency of direct-prospecting technology of satellite and photo images frequency-resonance processing [2], a purposeful survey of areas and local sites for drilling exploratory wells on land and shelf in various regions is carried out [2—4]. The survey of drilling exploratory wells areas is also carried out in order to develop and improve the methodology of instrumental measurements conducting, taking into account the peculiarities of the geological structure of blocks, local areas and drilling sites. In some areas of drilling, instrumental measurements are carried out additionally (repeatedly) if the results of the first stage of work differ significantly from the results of drilling. This thesis presents the results of a reconnaissance survey with the aim of assessment of the prospects for obtaining industrial (commercial) oil and gas inflows on the site of drilled well locations on the Israel offshore in Mediterranean Sea.

**Block 23 with an exploratory well at Hercules structure.** Information about the start of drilling a well on the Hercules structure in the Mediterranean Sea is posted on sites [1]. The reconnaissance studies were conducted on November 14, 2022.

The well location coordinates are determined by the position of the drilling platform: 33°00'37.8" N, 034°33'28.2" E, mark 23, (8-11-2022); 33°00'40.2" N, 034°33'41.4" E, mark L, (11-11-2022).

Using the coordinates, the position of the well is plotted on a satellite image of the survey area (Fig. 1). On Fig. 1 well is shown on satellite images

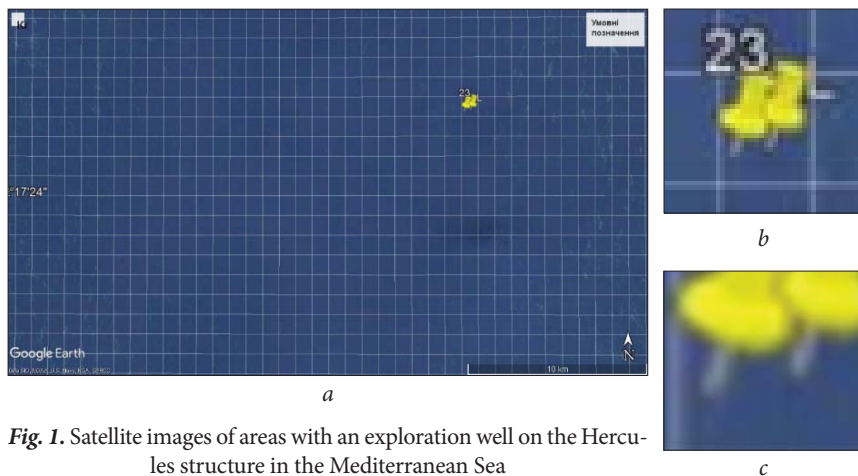


**Fig. 1.** Satellite images of areas with an exploration well on the Hercules structure in the Mediterranean Sea

of various areas. Frequency-resonance processing of two satellite images was performed in the accelerated mode.

**Results of instrumental measurements.** During frequency-resonance processing of a fragment of a satellite image of a local drilling site in Fig. 1b, signals at the frequencies of HC (oil, condensate and gas), methane-oxidizing bacteria and phosphorus were not recorded! Within the local area, only responses were registered at the frequencies of the 10th (siliceous) group of sedimentary rocks!

When frequency-resonance processing of a satellite image of an even smaller area with a drilling site in Fig. 1c signals at the frequencies of oil, condensate and gas, methane-oxidizing bacteria and phosphorus were also not registered! Only responses at the frequencies of the 10th (siliceous) group of sedimentary rocks were recorded!

Due to the absence of signals at the frequencies of oil, condensate and gas at the survey site, further processing of satellite images in Fig. 1 was not carried out!

**Results of the reconnaissance survey of Block 23.** To assess the prospects of the hydrocarbon deposits discovery within Block 23, the contours of the block are plotted approximately (overlapping) on a satellite image of the area (Fig. 2, *a*). Subsequently, frequency-resonance processing of three fragments of the image was carried out in the area of Block 23 (Fig. 2, *b—d*).

During the frequency-resonance processing of a fragment of a satellite image of a large area with Block 23 in Fig. 2, *b* signals at the frequencies of

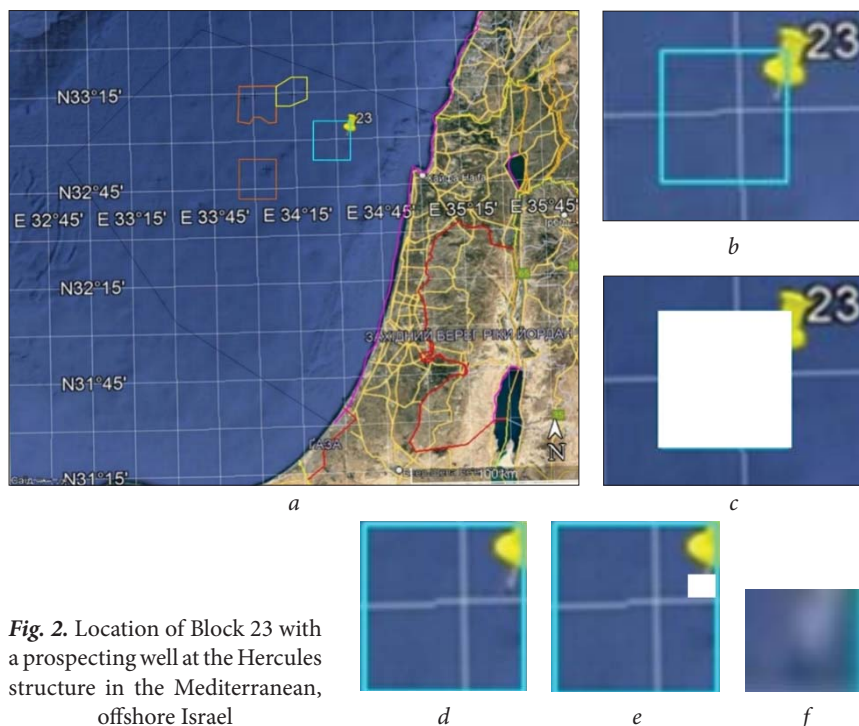


**Fig. 2.** Location of Block 23 with a prospecting well at the Hercules structure in the Mediterranean, offshore Israel

HC (oil, condensate and gas), methane-oxidizing bacteria and phosphorus (yellow) are fixed! Within the survey area, responses were also recorded at the frequencies of the 7th (limestone), 8th (dolomite) and 10th (siliceous) groups of sedimentary rocks!

When processing the satellite image of Block 23 only (Fig. 2, *d*), no responses at the frequencies of oil and gas were recorded for 90 s. Only responses at the frequencies of the 10th (siliceous) group of sedimentary rocks were recorded!

During frequency-resonance processing of a fragment of a satellite image of a large area with a notch of Block 23 in Fig. 2, *c* signals at the frequencies of HC (oil, condensate and gas), methane-oxidizing bacteria and phosphorus (yellow) are fixed! Responses were also registered at the frequencies of the 7th (limestone), 8th (dolomite) and 10th (siliceous) groups of sedimentary rocks! Main results are following:

1. No responses at the frequencies of hydrocarbons (oil, condensate and gas) and methane-oxidizing bacteria were registered at the local site of drilling a well within Block 23; the drilled well on the Hercules structure will be "dry"!



2. Drill exploratory wells within Block 23 in Fig. 3, *b* is inappropriate!

3. The Hercules structural uplift in the area of Block 23 is formed by a volcanic complex, filled with sedimentary rocks of the 10th group (siliceous rocks). In the contours of volcanoes of this type, conditions for the synthesis of hydrocarbons (oil, condensate and gas) are not created at the boundary of 57 km. And when processing satellite images and photographs of survey sites, located in the contours of volcanoes of this type, responses at the frequencies of oil, condensate and gas have never been recorded during experimental studies in various regions of the world.

*Some comments.* A limited set of measurement procedures was performed at the surveyed local sites with a well and Block 23. In particular, no scanning (sounding) of the cross-section was carried out in order to determine the depths of occurrence of the registered rock complexes and oil and gas bearing formations (Fig. 2, *c*).

Numerous experimental studies have shown that conditions for hydrocarbon synthesis are not created in volcanoes, filled with siliceous rocks, and responses at the frequencies of oil, condensate, gas, and methane-oxidizing bacteria have never been recorded within them. As an example, a dry well drilled in 2022 within a volcanic structure filled with siliceous rocks on the shelf of Japan. The results of a survey of a large area and a local drilling site on the shelf of Japan have been published in [4].

In many volcanic structures filled with limestone, the conditions for hydrocarbon synthesis are created. The responses at the frequencies of hydrocarbons and methane-oxidizing bacteria within the area with such rocks in Fig. 2, *c* are registered.

**Results of additional instrumental measurements.** The results of drilling an exploratory well at the Hercules structure within Block 23 have not been made public. On the Energean website, they are presented in one paragraph in the following form: "In December 2022, the Hercules well, block 23, made a discovery in the Miocene. The C and D sands are estimated to contain mean Gas Initially In Place ("GIIP") of approximately 3 bcm. This *excludes* discovered volumes in the A and B sands (which were the subject of the upgrade to discovered Athena resource volumes in November 2022), which are currently being evaluated, and volumes will be communicated once available, along with Energean's assessment of commerciality of the discovery. The large, deeper, liquids target in the Hercules prospect was not considered drill-ready and remains a potential target of future exploration".



Such a presentation of the results necessitated additional instrumental measurements within Block 23.

In the process of performing additional studies, an improved technique for instrumental measurements was used. Distinctive features of the methodology: a) the process of registering responses at the frequencies of oil, condensate and gas for 3 minutes (for each component); b) registration of responses from each component at different levels (depths) in the range of 0—10000 m.

In general, such a technique for conducting instrumental measurements makes it possible to determine the presence (absence) of oil, condensate and gas in a volume equal to the product of the survey area (satellite image of a block or local area) and the depth of the cross-section interval.

When processing the satellite image of Block 23 (Fig. 2, *d*), signals at the frequencies of the HC (oil, condensate, gas) were not recorded for 3 minutes (each) in the volume of area of the block \* 10 km!

When processing the satellite image in Fig. 2, *e*, signals at HC frequencies (oil, condensate, gas) were not recorded for 3 minutes (each) in the volume of the block area \* 10 km! The signals of the 10th group of sedimentary rocks (siliceous) and the 11th group (kimberlites) of igneous rocks from 14 sec, as well as the signal of diamonds from 17 sec were registered!

When processing a local fragment of a satellite image in Fig. 2, *f*, signals at HC frequencies (oil, condensate, gas) were not recorded for 3 minutes (each) in the volume of the block area \* 10 km! Signals from the 11th (kimberlites) group of igneous rocks and diamonds were registered in the depth interval of 0—10000 m!

**Conclusions.** At the local area (site) of drilling a well within Block 23, no responses at HC (oil, condensate and gas) frequencies were registered by additional instrumental measurements. In the drilled well on the Hercules structure, there are no accumulations of hydrocarbons in commercial volumes!

Drill exploratory wells within Block 23 in Fig. 2, *d* is inappropriate!

The technology as a whole, as well as its separate methods, should be used in various regions for preliminary assessment of prospects for oil and gas potential of little-explored and unexplored prospecting blocks and local areas. Timely conducting of additional research using direct-prospecting methods on local areas of prospecting and exploratory wells will contribute to increasing the success of drilling. Drilling wells in areas where channels of fluids vertical migration are located can lead to increased inflows of hydrocarbons. Mobile technologies can also be successfully used during the exploration of little-explored areas within known oil and gas fields.

## REFERENCES

1. Energean Makes Another Gas Find Offshore Israel. *Upgrades Athena Discovery Size Estimate*. URL: <https://www.oedigital.com/news/500721-energean-makes-another-gas-find-offshore-israel-upgrades-athena-discovery-size-estimate>
2. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N., Bakhmutov V.G., Solovjev V.D. Geophysical investigation in the Ukrainian marine Antarctic expedition of 2018: mobile measuring equipment, innovative direct-prospecting methods, new results. *Geoinformatika*. 2019. No. 1. P. 5—27 [in Russian].
3. Yakymchuk N.A., Korchagin I.N. Technology of frequency-resonance processing of remote sensing data: results of practical approbation during mineral searching in various regions of the globe. Part I. *Geoinformatika*. 2019. No. 3. P. 29—51; Part II. *Geoinformatika*. 2019. No. 4. P. 30—58; Part III. *Geoinformatika*. 2020. No. 1. P. 19—41; Part IV. *Geoinformatika*. 2020. No. 3. P. 29—62; Part V. *Geoinformatika*. 2021. No. 3—4. P. 51—88 [in Russian].
4. Yakymchuk M., Korchagin I. Direct-prospecting technology of satellite images and photographs frequency-resonance processing: about expediency of its practical application for hydrocarbons and hydrogen searching and deep structure of earth studying. Publisher.agency: *Proceedings of the 2nd International Scientific Conference "Foundations and Trends in Modern Learning"* (April 27-28, 2023). Berlin, Germany, 2023. P. 342—362. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7882250>

# ТЕКТОНІКА І ГЕОДИНАМІКА

УДК (528.88:553.98.041):(477)

## КОСМОГЕОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЛОМНИХ ТЕКТОНІЧНИХ ЗОН НАФТОГАЗОПЕРСПЕКТИВНИХ ДІЛЯНОК

*Азімов О.Т.*

Науковий центр аерокосмічних досліджень Землі ІГН НАН України,  
м. Київ, Україна, azimov@casre.kiev.ua

## SPACE GEOLOGICAL INVESTIGATIONS OF THE FAULT TECTONIC ZONES OF OIL-AND-GAS PROMISING AREAS

*Azimov O.T.*

Scientific Centre for Aerospace Research of the Earth, IGS of the NAS of Ukraine,  
Kyiv, Ukraine, azimov@casre.kiev.ua

As a case study of the Novostepanivska-Yevetska area of the Dnieper-Donets Depression was refined its fault-block structure using space survey data. The zones of tectonic activation at the current stage of the evolution of lithosphere and also the nodes of their crossing were found within area's limits. The node localities are favorable for the prospecting hydrocarbon traps exploration.

Актуальність проблеми. Нафтогазоперспективні ділянки можуть ускладнюватись розривними порушеннями, що раніше не були виявлені сейсморозвідувальними роботами. Причиною цього є малоамплітудність порушень, а отже й слабка їх вираженість у хвильовому полі, що зумовлено чутливістю сейсмічних методів й специфікою відповідних польових досліджень. Водночас об'єкти диз'юнктивного генезису потенційно можуть руйнувати або герметизувати вуглеводневий поклад. Крім цього в межах останнього та прилеглих до нього площ можуть бути розвинені лінійно витягнуті локальні зони підвищеної тріщинуватості та напружено-деформаційного стану гірських порід, незначні флексуроподібні їх вигини, інші структури, що утруднюють інтерпретаційну картину загалом.

Для ефективного вирішення завдання прогнозу покладу вуглеводнів (ВВ) необхідно мати апріорні матеріали з геологічної будови й

знання про особливості тектонічного розвитку відповідного району. Одержання потрібної інформації може бути досягнуто шляхом упровадження в пошуковий процес експресних, нетрадиційних, малозатратних методів досліджень. До таких належить й комплекс методів дистанційного зондування Землі (ДЗЗ) [1—3].

**Характеристика об'єкта та методів дослідження.** Результати застосування ДЗЗ-технологій із використанням насамперед космічних знімків, що спрямовані на уточнення розломно-блокової будови території, прогнозування зон напружено-деформаційного і нестабільного геодинамічного стану гірських порід на сучасному етапі тектогенезу розглянемо на прикладі Новостепанівсько-Євещької площі (НЄП). Вона приурочена до південної прибортової зони Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ).

Першим етапом роботи була *оцінка загальної ландшафтної структури* площі, на підставі якої вибрані інформативні щодо відображення основних рис внутрішньої геологічної будови індикатори географічного середовища. Насамперед з приділенням уваги цим геоіндикаторам і було виконано *структурне дешифрування* наявних даних знімання поверхні Землі для території досліджень.

Фактично єдиним компонентом ландшафту, що зазнав незначних змін, на площі робіт є рельєф. Тому передусім на аналіз морфології рельєфу, на оцінку характерних особливостей його елементів, а також елементів тісно пов'язаних з ним ерозійної та гідрографічної мереж насамперед і спрямовувались дослідження і саме за ними здійснювався процес дешифрування.

Разом із тим, у тих місцях НЄП, де рельєф земної поверхні є малоко́нтрастним (здебільшого в межах сільськогосподарських полів), що може свідчити про слабе відображення в ньому тектонічних рухів, враховано ґрунтово-геоботанічні індикатори внутрішньої структури земної кори і різноманітних геодинамічних процесів, які в ній відбуваються. Ґрунтово-геоботанічні геоіндикатори тісно пов'язані й активно реагують на зміни умов, що викликані тектонічними рухами, найперше сучасними [1].

**Викладення матеріалу дослідження.** За результатами дешифрування даних ДЗЗ і топографічних матеріалів складено зведені електронні карто-схеми елементарних лінеаментів і дуготипів території НЄП ДДЗ. *Лінійні об'єкти* згруповано в лінеаменти та їх зони. Вони утворюють закономірно розташовані системи певних напрямів, головними з яких є діагональні. Лінеаментні зони інтерпретуються як активізовані на сучасному етапі тектогенезу структури диз'юнктивного походження. Їхній каркас являв базис для подальшого комплексного аналізу отриманого у процесі дослі-

джень масиву різномірних даних. *Дуготипи* в межах НЄП являють собою фрагменти морфоструктур вищого рангу (мега- і мезоморфоструктур) або ж формують контури локальних кільцевих об'єктів (мініморфоструктур). Геологічно інтерпретуючи фрагмент мегаморфоструктури можна пов'язати її з підкоровим магматизмом, вважаючи, що виявлена на півночі НЄП частина мезоморфоструктури відображає особливості будови поверхні кристалічного фундаменту та осадового чохла.

Отримана у результаті дешифрування зведена схема *лінеаментного поля* відрізняється помітною насиченістю у показі лінеаментів різного простягання, кількість яких є значною, хоча вони й нерівномірно поширюються по території дослідження (рис. 1). Безпосередня ідентифікація за ними розривних порушень, зон напружено-деформаційного стану, ступеня розкритості гірських порід ускладнена. Для адекватного вирішення цього завдання виконано систематизацію результатів структурного дешифрування.

Передусім у ході аналізування загальної структури лінеаментного поля виділені на генералізованих космічних знімках і середньомасштабних топокартах лінійні об'єкти віднесено до структур першої групи. Установлено певні закономірності їх просторової орієнтації: виявлено 10 азимутальних систем лінеаментних зон. Переважно ці зони належні до діагональних і мають північно-західне, загалом згідне з про-

**Рис. 1.** Картосхема просторового зіставлення лінеаментного поля, вузлів перетину лінеаментних зон різного простягання та морфоаномалій: 1 — осяові лінії лінеаментних зон та їхні номери, що виділені на генералізованих космонітках і середньомасштабних топокартах: а) впевнено простежені, б) невпевнено простежені; 2 — елементарні лінеаменти, що імовірно відображають зони розрядки напружено-деформаційного стану гірських порід в осадовому чохлі; 3 — вузли перетину лінеаментних зон різного простягання та дуготипів; 4 — контури морфоаномалій, що відображають у ландшафті розвинуті в осадовому чохлі підняття: а) впевнено виділені, б) невпевнено виділені

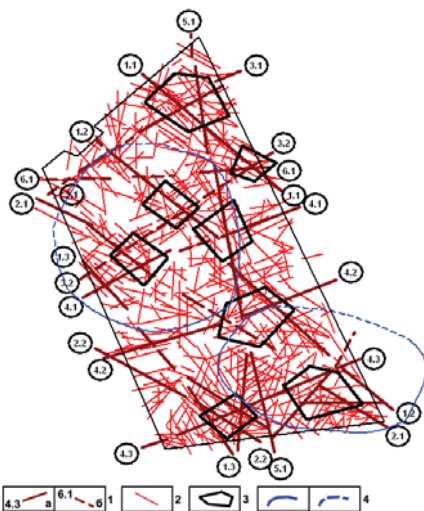




**Рис. 2.** Картохема розташування дуго-типів (фрагментів кільцевих структур або цілісних ізометричних об'єктів): 1 — дуготипи, що є фрагментами: а) мегаморфоструктури, імовірно пов'язаної з підкоровим магматизмом; б) мезоморфоструктури, що відображає особливості будови поверхні кристалічного фундаменту та осадового чохла; 2 — дуготипи, що є елементами мініморфоструктур (морфоаномалій): а) впевнено виділені, б) непевнено виділені

стяганням регіону ДДЗ орієнтування (зони 1.1—1.3, 2.1 і 2.2), або північно-східне, поперечне до нього (зони 3.1, 3.2, 4.1—4.3) (див. рис. 1).

З ортогональних виділено дві лінеаментні зони: 5.1 субмеридіонального простягання та 6.1 — слабо проявлену в ландшафті субширотну зону (рис. 1).

Зважаючи на простеження на генералізованих космічних зображеннях зон першої групи далеко за межі площі досліджень, на переважно чіткий їхній прояв у більшості компонентів ландшафту та природно-територіальному комплексі (ПТК) загалом, їх віднесено до зональних за рангом. Можливо деякі з них належать до утворень локального порядку. Вони інтерпретуються як проявлені на земній поверхні численними геоіндикаторами розривні порушення докембрійського фундаменту та осадової товщі. Аналіз простеження у плані зон лінеаментів цієї групи (особливо об'єктів діагонального спрямування) вказує на те, що вони імовірно є індикатором диз'юнктивних деформацій земної кори, для яких вагомою рисою є зсувна кінематика (рис. 1).

Поле елементарних лінеаментів (об'єктів другої групи), багато яких **дешифровані на** даних ДЗЗ середнього просторового розрізнення і детальних топокартах, характеризується насиченістю у показі лінійних утворень різного простягання. Вони нерівномірно поширені по площі дослідження (рис. 1). Кількість азимутальних систем, до яких тяжіють елементарні лінеаменти, є значною. Проте переважно їхнє простягання узгоджується з напрямками трасування лінеаментів зонального ієрархічного рівня: вони їх су-

проводжують, насичують внутрішню структуру їхніх зон, або ж оперяють їх із незначним відхиленням у загальній орієнтації. Імовірно лінеamenti другої групи відображають зони розрядки напружено-деформаційного стану гірських порід в осадовому чохла, здебільшого вздовж розривних порушень, що у ландшафті виділяються як зональні лінеamenti. У такому разі елементарні лінеamenti окреслюють області аномального геодинамічного впливу диз'юнктивних утворень. Також можлива індикація за елементарними лінеаментами геодинамічної активності на сучасному етапі розвитку земної кори окремих частин локальних структур (складок) осадової товщі.

Дуготиби (утворені ними *кільцеві структури*) відповідно до ієрархії за геометричними параметрами (приблизним діаметром) і особливостями прояву в компонентах ландшафту розділені на три групи: мега-, мезо- і мініморфоструктури (рис. 2). У межах НЄП, на крайній її півночі, виділено лише невеликий за периметром фрагмент однієї мегаморфоструктури. Імовірно, вона пов'язана з підкоровим магматизмом. Проте для з'ясування конкретної геологічної природи мегаморфоструктури необхідні додаткові дослідження.

Єдина на території Ісківська мезоморфоструктура виявлена частково у південній частині площі робіт (рис. 2). Приблизні геометричні розміри мезоморфоструктури незначні ( $3,2 \times 3,42$  км), за що правомірно було б віднести її до класу мініморфоструктур. Проте беручи до уваги її характерний прояв у ПТК, їй надано ранг мезоморфоструктури. Імовірно, Ісківська мезоморфоструктура відображає в ландшафті та на даних ДЗЗ особливості будови поверхні докембрійського фундаменту та осадового чохла.

Також у межах незначної за геометричними параметрами НЄП за відповідними особливостями структури земного рельєфу, за плановим рисунком елементів ерозійно-гідрографічної мережі дешифровано два кільцевих утворення, що віднесені до мініморфоструктур (рис. 2). Планово вони відповідають площовим геологічним утворенням, що розвинуті в осадовому чохла (Новостепанівській і Євельській структурам), отже належать до локальних *кільцевих структур* або до об'єктів четвертого (низького) порядку.

Зважаючи на характер спрямованості та відносної інтенсивності рухів у формуванні структури сучасного рельєфу поверхні Землі встановлено, що на площі досліджень названі мініморфоструктури (морфоаномалії) приурочені до ділянок, що зазнають підняття на етапі рельєфоутворювального етапу тектогенезу. Імовірно, їм притаманна помірно підвищена інтенсивність неотектонічних рухів, що важливо враховувати під час оцінювання перспектив нафтогазоносності відповідних ділянок.

Привертає увагу наявність на території НСП восьми вузлів перетину лінеаментних зон різного спрямування та дуготипів (вузли I—VIII, рис. 1). Сприятливими для пошуків потенційних пасток ВВ райони вузлів різноспрямованих лінеаментів, які інтерпретуються як диз'юнктивні структури, можна вважати на підставі того, що вони є ділянками з інтенсивним розвитком геофлюїдодинамічних процесів у земній корі (зокрема на новітньому етапі тектогенезу, зважаючи на їхню геоіндикаційну вираженість). Як наслідок, ці тектонічні вузли являють собою потенційні канали, своєрідні "дренажні" зони субвертикальної проникності різноманітних флюїдів, тепла, різночастотних сейсмоакустичних хвиль та інших видів енергії з глибоких горизонтів літосфери. Вони можуть істотно впливати на процеси міграції, накопичення і локалізації ВВ під час формування їх покладів.

**Висновки та перспективи робіт.** На підставі результатів структурного дешифрування даних ДЗЗ і топографічних карт та їх геологічної інтерпретації для території Новостепанівсько-Євещької площі ДДЗ складено електронну структурно-тектонічну картосхему. Насамперед вона відображає диз'юнктивно-плікативну будову осадового чохла території досліджень, а також розвиток субвертикальних геодинамічних зон і зон неоднорідностей у геологічному розрізі, що активізовані на сучасному етапі (рис. 1).

Урахування отриманих результатів структурного дешифрування матеріалів ДЗЗ у подальшому допоможе створити уточнену модель розломно-блокової будови Новостепанівсько-Євещької та прилеглих до неї площ ДДЗ, а комплексна їх інтерпретація з даними магніто- і гравіметричних, атмогеохімічних та подібних досліджень дасть змогу оцінити відносну флюїдогеопроникність відомих і прогнозних структур диз'юнктивного генезису, малоамплітудних зон підвищеної тріщинуватості, зон напружено-деформаційного і нестабільного геодинамічного стану порід земної кори.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Готынян В.С., Кострюков М.И., Лаврусь В.П. и др. Временные методические рекомендации по аэрокосмогеологическим исследованиям и использование их при нефтегазопроисловых работах. Москва: ИГиРГИ, 1987. 158 с.
2. Чебаненко И.И., Готынян В.С., Жилковский Н.И. и др. Глубинные разломы и методика аэрокосмогеологических исследований при нефтегазопроисловых работах в Днепровско-Припятском авлакогене. Киев: Ин-т геол. наук АН УССР, 1988. 55 с. (Препринт / АН УССР, Ин-т геол. наук; 88-31).
3. Азімов О., Багрій І., Дубосарський В. Прогнозування покладів вуглеводнів з використанням комплексу атмогеохімічних і дистанційних методів. Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. *Геологія*. 2022. Вип. 3 (98). С. 104—109. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.98.13>



## **ТЕКТОНО-СЕДИМЕНТАЦІЙНА СИСТЕМА ГОТЕРИВ-АПТУ ПРИЧОРНОМОРСЬКОГО МЕГАПРОГИНУ**

***Гнідець В.П., Григорчук К.Г., Баландюк Л.В.***

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна,  
vgnidets53@gmail.com; kosagri@ukr.net

## **THE HAUTERIV-APTIAN TECTONIC SEDIMENTATION SYSTEM OF THE BLACK SEA MEGADEPRESSION**

***Hnidec V. P., Hrihorchuk K. G., Balandyuk L. V.***

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine,  
Lviv, Ukraine, vgnidets53@gmail.com; kosagri@ukr.net

Spatial differentiation of the tectonic regime of the Black Sea megadepression was established on the basis of the analysis of the distribution of structural-material complexes, facies-genetic types of Hauteriv-Aptian deposits. It is shown that the structural and lithologic-facies features of the Lower Cretaceous tectonic-sedimentary system were determined by the interaction of tectonic and geological-paleoceanographic factors. In particular, the low sea level and the initial phases of activation of sublatitudinal faults in the Hauteriv-Aptian determined the dominant influence of submeridional tectonic disturbances on the formation of the corresponding structural-facies block zonation.

Структурні плани різних горизонтів північно-західного шельфу Чорного моря визначені впливом системи субмеридіональних розломів дорифейського закладання і субширотних розломів пізнішої активізації [1].

У ранньокрейдовий час домінували умови розтягу північного та південного трендів, що спричинило утворення каскаду грабенів і напівграбенів субширотного простягання, які відокремлювалися скидами амплітудою від декількох десятків метрів до кілометра і більше (рис. 1). Ці структури розвивались на фоні субмеридіональної тектонічної зональності, яка формувалась завдяки перманентній діяльності глибинних розломів. Така взаємодія різнорангових та різноспрямованих тектонічних процесів спричинила утворення складної морфоструктури ложа седиментаційного басейну і зумовило доволі примхливі контури поширення осаdів.

**Морфоструктурні особливості готерив-аптської тектоно-седиментаційної системи.** За характером розподілу потужності та літологічних комплексів готерив-аптських відкладів у межах Чорноморсько-Кримського регіону є підстави виділити п'ять великих блоків субмеридіональ-

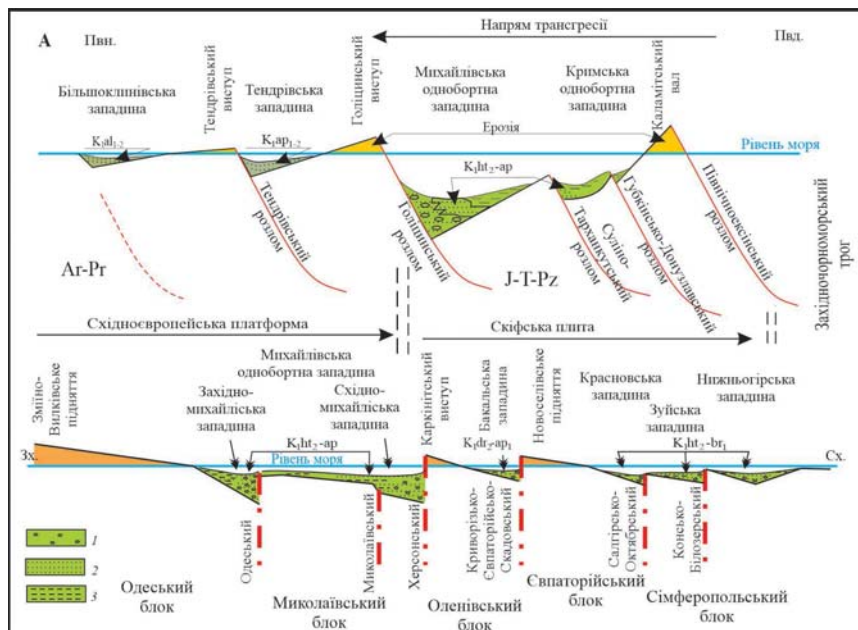


**Рис. 1.** Модель структури південного схилу Східно-Європейської платформи та Скіфської плити (перетин Півн-Півд за [2] з доповненням авторів): 1 — конгломерати, 2 — пісковики, 3 — аргіліти

ного простягання: Одеський, Миколаївський, Оленівський, Євпаторійський та Сімферопольський, індивідуальний розвиток яких і зумовив формування структурно-фаціального плану товщі (рис. 2).

*Одеський блок*, обмежений субмеридіональними зонами Арцизьсько-го (захід) та Одеського (схід) розломів, представляв собою зону відносно слабкого занурення, і характеризувався розвитком трьох депресійних структур: південної Гамбурцівської (пізньоготерив-барремського закладання), центральної Західномихайлівської та північної Криловської (барремського та аптського закладання, відповідно) западин, що розрізнялись за інтенсивністю занурення.

Границі депресій на півночі контрольовані субширотними розломами: Криловської — Тендрівським, Західномихайлівської — Азово-Голіцинським та Гамбурцівської — Суліно-Тарханкутським.

*Миколаївський блок* обмежений субмеридіональними зонами Одеського та Херсонського глибинних розломів, а в його межах із пів-

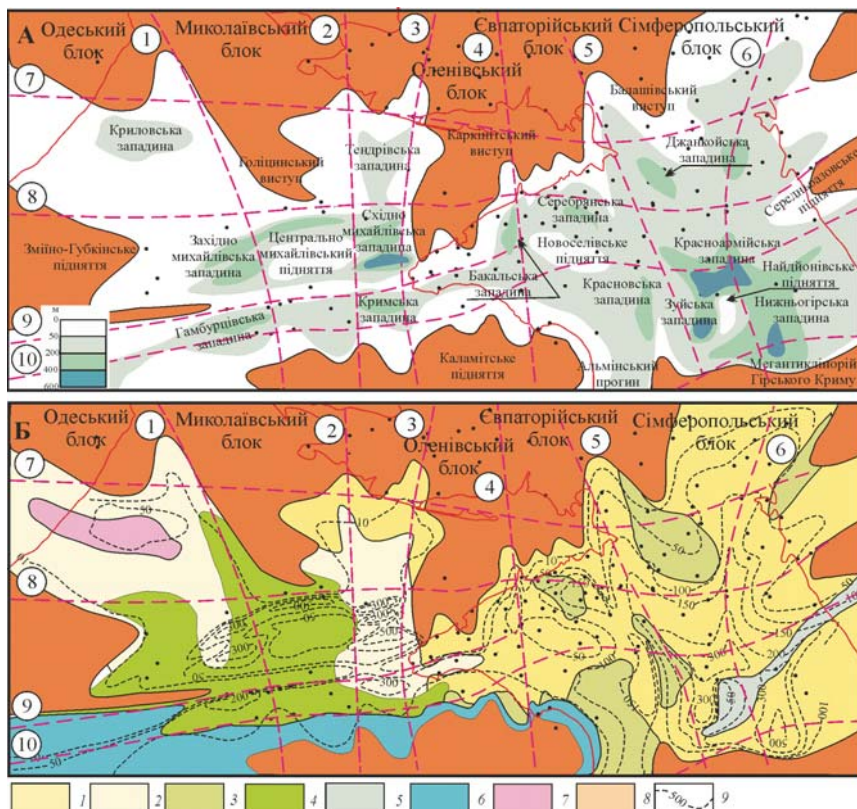


**Рис. 2.** Модель структури (а) південного схилу Східно-Європейської платформи і Скіфської плити та схема товщин і літофацій (б) готерив-аптських відкладів Чорноморсько-Кримського осадового басейну. Літологічні серії та комплекси: *псамітова*: 1 — аргіліто-алевроліто-псамітовий (пісковики 50—75 %, алевроліти 25—50, аргіліти 0—25 %), 2 — аргіліто-карбонатно-псамітовий (пісковики 50—75 %, карбонатні породи 25—50, аргіліти 0—25 %); *змішана*: *псаміто-алевроліто-аргілітовий*: 3 — аргіліто-алевроліто-псамітовий (пісковики 25—50 %, алевроліти 25—50, аргіліти 25—50 %), 4 — псаміто-карбонатно-аргілітовий (пісковики 25—50 %, карбонатні породи 25—50, аргіліти 25—50 %); *Алевролітова*: 5 — *алевролітовий* (пісковики 0—25 %, алевроліти 75—100, аргіліти 0—25 %), *Аргілітова*: 6 — *аргілітовий* (пісковики 0—25 %, алевроліти 0—25, аргіліти 75—100 %); *Карбонатна*: 7 — *карбонатний* (пісковики 0—25 %, карбонатні породи 75—100, аргіліти 0—25 %); 8 — відсутність відкладів; 9 — ізопахіти (м). Розломи (цифри в колі): 1 — Одеський, 2 — Миколаївський, 3 — Херсонський, 4 — Криворізько-Євпаторійсько-Скадовський, 5 — Салгирсько-Октябрьський, 6 — Конксько-Білозерський, 7 — Тендрівський, 8 — Азовсько-Голіцинський, 9 — Суліно-Тарханкутський, 10 — Губкінсько-Донузлавський

ночі на південь простежуються субширотні Тендрівський, Східномихайлівський та Кримський однобортні грабени, які тяжіють до зон Миколаївського та Херсонського глибинних розломів.

*Оленівський блок* — відносно невелика за площею субмеридіональна зона слабого занурення, обмежена Херсонським та Криворізько-Євпаторісько-Скадовським розломами. Поле поширення барем-аптських відкладів у межах блоку локалізується між Суліно-Тарханкутським та Губкінсько-Донузлавським субширотними розломами, з мінімальними для регіону товщинами (до 100 м) (див. рис. 2, а).

*Євпаторійський блок*, який теж є зоною відносно слабого занурення, обмежений зонами Криворізько-Євпаторісько-Скадовського та Салгирсько-Октябрьського глибинних розломів субмеридіонального простягання. Потужність відкладів базальних верств пізньоготерив-аптського віку тут коливається від 20—50 до 200 м (див. рис. 2). У межах блоку виділяються: Каркінітське (північна частина), Новоселівське (центральна) та Каламітське (південно-західна) підняття, а також западини, що їх розмежовують: Серебрянська, Красновська та Альмінська (див. рис. 2, а).

*Сімферопольський блок* у готерив-аптський час характеризувався вищою швидкістю занурення ніж Євпаторійський. Обмежений він зонами Салгирсько-Октябрьського та Корсаксько-Феодосійського глибинних розломів субмеридіонального простягання. Максимальна потужність відкладів у його межах місцями сягає 600 м і більше.

**Літологічні та фаціальні особливості готерив-аптських відкладів.** У готерив-аптський час виразно спостерігається чергування відносно припіднятих (Миколаївський, Оленівський) і занурених (Одеський, Євпаторійський, Сімферопольський) блоків. Оленівський блок розділяє області розвитку осадових комплексів різного літологічного складу: на захід від нього переважають істотно карбонатні утворення, на схід — розвинені виключно теригенні відклади (Євпаторійський, Сімферопольський блоки) (див. рис. 2, б). Водночас у межах усіх виділених блоків домінувало алювіально-дельтове та прибережно-морське осадоагромадження з нагромадженням переважно алевро-псамітових осадів [3], що формують акумулятивні тіла субмеридіонального простягання, які трасують долини давніх річкових систем.

Доволі чітко простежуються зони північних водотоків річок Пра-Молочна, Пра-Дніпро, Пра-Буг та Пра-Дністер, які брали початок із денудацийних рівнин Фено-Сарматського палеоконтиненту та південних — річок Пра-Салгир і Пра-Карасу, що дренивали палеосушу Гірсько-

го Криму. Просторове розміщення всіх річкових систем регіону контролюється положенням зон регіональних розломів субмеридіонального закладання. Власне, Одеський (р. Пра-Дністер), Миколаївський (р. Пра-Бут), Салгирсько-Октябрський (р. Пра-Дніпро, р. Пра-Салгир) і Конксько-Білозерський (р. Пра-Молочна, р. Пра-Карасу) розломи зумовили палеогеографію скиду теригенного матеріалу в седиментаційний басейн.

У західних районах Чорноморсько-Кримського регіону (Одеський та Миколаївський блоки) поряд із теригенним важливу роль відігравало і карбонатне як біогенне, так і хемотропне осадоутворення.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Геология шельфа СССР. Тектоника / В.Б. Соллогуб (ред.). Киев: Наук. думка, 1987. 152 с.
2. Хрящевська О.И., Стомба С.Н., Стифенсон Р.А. Одномерное моделирование тектонического погружения Черного (северо-западный шельф) и Азовского морей в мелу-неогене. Геофиз. журн. 2007. 29, № 5. С. 28—49.
3. Нафтогазоперспективні об'єкти України. Геологія нижньої крейди Причорноморсько-Кримської нафтогазоносної області / В.П. Гнідець, К.Г. Григорчук, С.М. Захарчук та ін. Київ: ЕКМО, 2010. 247 с.

УДК 551.71/72: 552.163

### **МОРФОПАРАГЕНЕТИЧНІ ГЕОЛОГО-ФОРМАЦІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЩИТІВ ДАВНІХ ПЛАТФОРМ: ТЕОРІЯ ТА ПРИКЛАДНЕ ЗНАЧЕННЯ**

***Кирилюк В.П.***

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
м. Львів, Україна, Kyrylyuk.V@i.ua

### **MORPHOPARAGENETIC GEOLOGO-FORMATIONAL STUDIES OF ANCIENT PLATFORM SHIELDS: THEORY AND APPLIED SIGNIFICANCE**

***Kyrylyuk. V.P.***

Ivan Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine, Kyrylyuk.V@i.ua

The peculiarities of the morphoparagenetic approach to geologo-formational research are characterized, the law of rock paragenesis is formulated, the main Early Precambrian material, structural and geoevolutionary features of the shields of ancient platforms are

determined, which were discovered as a result of these studies and laid by the author as the basis of a new *theoretical concept of cratonogenesis*. According to the research materials of the Ukrainian shield, examples of the use of their results in regional stratigraphy, petrology, geologo-formational, tectonic and metallogenic cartography are given.

Геолого-формаційні дослідження розпочалися на щитах Північної Євразії, зокрема на Українському щиті (УЩ) [1], у першій половині 1960-х рр. Передовсім вони торкнулися метаморфічних утворень, але згодом охопили і усі інші породні асоціації. Стосовно метаморфічних формацій різні наукові колективи і окремі дослідники дотримувалися різних підходів, які отримали назви "генетичного" та "парагенетичного". Перший був орієнтований здебільшого на порівняння з геологічними формаціями складчастих систем фанерозою та надання їм відповідних дометаморфічних назв та походження. Щодо іншого підходу, то він передбачав виділення формацій тільки на підставі структурних і речовинних ознак закономірного, парагенетичного зв'язку порід, які включались до складу формацій. Більшість дослідників парагенетичного підходу віддавала перевагу речовинним (мінералогічним, петрохімічним, геохімічним) ознакам парагенетичного зв'язку членів формацій.

Окремого напрямку в рамках парагенетичного підходу від самого початку досліджень дотримувалась група науковців Львівського державного університету імені Івана Франка під керівництвом професора Є.М. Лазька, яка згодом стала відома як Львівська наукова школа геології та металогенії докембрію [2]. Вони розуміли метаморфічні формації, як і будь-які інші, не лише як закономірну асоціацію порід певного складу з речовинними ознаками їхнього парагенетичного зв'язку, а передусім як парагенезис породних тіл, що складають конкретні формації і мають характерні форми, які зумовлюють внутрішню структуру (конституцію) формацій із закономірним просторовим взаєморозташуванням у ній породних тіл. Для того, щоб підкреслити особливість досліджень Львівської школи, для цього напрямку було запропоновано назву "морфопарагенетичні геолого-формаційні дослідження" [3]. Саме такі дослідження планомірно тривали на УЩ від середини 1960-х рр.

Попри дещо різні напрями геолого-формаційних досліджень щитів, вже наприкінці 1970-х рр. стало майже загальноновизнаним існування самостійного класу "метаморфічних формацій", рівноправного з осадовими і магматичними формаціями [4]. Це дало підстави запропонувати з позицій морфопарагенетичного підходу загальну класифікацію формацій і сформулювати гірськопородний парагенетичний принцип, або закон гірськопородного парагенезису: "Будь-яка гірська порода (гірськопородне



тіло) не існує в природі окремо, а знаходиться з іншою гірською породою, або гірськими породами, в закономірному парагенетичному просторовому співвідношенні — сполученні, яке є відображенням їхнього генетичного зв'язку, або спільних умов формування. Форми прояву просторових співвідношень (сполучень) бувають різними, але вони завжди мають статистичний характер і можуть бути виявлені емпірично. Доцільно розрізняти дві принципово різних форми відносин: 1) безпосередні, характерні для контактуючих породних тіл, 2) опосередковані, які властиві насамперед членам деяких інтрузивних формацій, наприклад, дайкових поясів".

Зазначимо, що цей науковий принцип (закон) був сформульований ще у докторській дисертації автора 1986 р., але публікується вперше. На наш погляд, він є основоположним як для науки "формаціології", що заслуговує на самостійне місце у ряду геологічних наук, так і для геолого-формаційного дослідження щитів. У теоретичному аспекті формаціології основоположною є загальна класифікація геологічних формацій, яка впливає з цього закону і розширює уявлення про кількість природних класів формацій [3, 5]. Виходячи із загальноновизнаного існування чотирьох класів гірських порід, їхні реальні сполучення — закономірні породні парагенезиси (петропарагенезиси) — складають сім самостійних класів геологічних формацій: 1) осадовий, 2) осадово-вулканічний, 3) вулканічний, 4) вулcano-плутонічний, 5) плутонічний, 6) плутоно-метаморфічний, 7) метаморфічний.

Щодо значення цього закону для вивчення щитів і фундаменту давніх платформ на загал, то він є основою геолого-формаційного розчленування їхньої нижньодокембрійської складової. У будові нижнього докембрію щитів беруть участь виключно кристалічні породи, що складають три останніх класи формацій. Тривалий час точилась дискусія щодо того, як виділяти геологічні формації нижнього докембрію. За цим законом для їхнього виокремлення необхідно емпірично виділити петропарагенезиси будь-якого з класів формацій та окреслити їхнє поширення у розрізі і на площі звичайними методами геологічного картування.

Планомірне застосування цієї методики на УЩ та зіставлення з іншими щитами дало змогу не тільки виконати геолого-формаційне розчленування нижньодокембрійських метаморфічних утворень УЩ, але й виділити п'ять головних типів стратигенних метаморфічних комплексів цих геоструктур: грануліто-гнейсовий (тип I), амфіболіто-гнейсовий (тип II), зелено-камяний (тип III), залізисто-кременисто-сланцевий (тип IV), гнейсо-сланцевий (тип V). Зіставлення комплексів показало, що вони розрізняються не лише метаморфізмом, але й складом фор-

мацій, не можуть бути уявно зведені один до одного шляхом "елімінації метаморфізму" і не мають аналогів серед стратигенних складчастих комплексів фанерозою. А з урахуванням відносної вікової послідовності комплексів це дає підстави для важливого теоретичного висновку про спрямований еволюційний геологічний розвиток щитів протягом усього раннього докембрію в умовах, відмінних від фанерозойських. Своєрідність і неповторність комплексів підкреслюється асоціацією з кожним із них різних за складом плутоно-метаморфічних (ультраметаморфічних) та плутонічних (інтрузивних) гранітоїдних формацій.

Однією з головних особливостей ранньодокембрійської геологічної будови щитів, вперше виявленої і охарактеризованої саме на УЩ [6], є їхня нелінійна блокова структура. Характеристика регіональних блоків I порядку за допомогою типових стратигенних геолого-формаційних комплексів та їхнє міжрегіональне зіставлення показало існування серед них п'яти типів, які отримали назву "мегаблоків": гранулітовий, грануліт-діафторитовий, грануліт-амфіболітовий, амфіболіт-зеленокам'яний (широко відомий під назвою "граніт-зеленокам'яні області"), гранітно-гнейссланцевий. А дані про поширення комплексів I—II в усіх типах мегаблоків, а комплексів III—V — тільки у певних типах, дає підстави для ще одного важливого геосторичного висновку про існування двох етапів ранньодокембрійської еволюції щитів: раннього етапу нечіткої догеоблокової геотектонічної диференціації, або еогею за В.І. Шульдинером [7] та етапу чіткої геоблокової диференціації — протогою [7]. Кожний із етапів на підставі послідовно сформованих комплексів поділяється на ранню та пізню стадії.

Наявні результати тривалого ізотопного датування стратометаморфічних комплексів та ультраметаморфічних і інтрузивних формацій, що асоціюють із ними, разом із даними про структурно-метаморфічні співвідношення комплексів свідчать про тривалу і безперервну ранньодокембрійську еволюцію щитів, протягом якої відбувалось формування нових та ендегенне перетворення більш ранніх комплексів в аномальних, порівняно з фанерозойськими, високотемпературних умовах приповерхневої частини земної кори. За сучасними даними у ранньодокембрійському формуванні щитів не було закінчених послідовних тектоно-магматичних (метаморфо-магматичних) циклів, існування яких є беззаперечно доведеним для складчастих систем фанерозою. Усі стратигенні метаморфічні комплекси та супутні ультраметаморфічні формації закінчили своє формування в їхньому сучасному вигляді приблизно одночасно, на стадії загальної термічної та тектонічної стабілізації — **кратонізації** — щитів приблизно 1900 (±) млн рр. тому.



Наведені та інші особливості геологічної будови щитів, а також їхнього стратолітогенезу, метаморфізму, ультраметаморфізму та тектоніки дають підстави вже зараз у головних рисах висвітлити **концепцію кратногенезу** як ретроспективну геоісторичну модель ранньодокембрійської еволюції щитів, яка в перспективі, з урахуванням особливостей геологічної будови зануреного фундаменту плит, може бути поширена на весь ранньодокембрійський фундамент давніх платформ. Ця концепція, принципово відмінна від усіх відомих геотектонічних теорій, адекватніше, порівняно з ними, пояснює особливості геологічної будови щитів, і може стати теоретичною основою їхнього подальшого регіонального дослідження та іншої, порівняно з наявною, інтерпретації вже наявних і майбутніх ізотопно-геохронометричних визначень.

Щодо практичного застосування результатів геолого-формаційних досліджень, то, як це вже показано у матеріалах вивчення УЩ, вони можуть бути використані в усіх без винятку аспектах дослідження геологічної будови щитів — стратиграфії, петрології, тектоніки та металогенії, виводячи опанування регіональної геології цих регіонів на принципово новий рівень. Найнаочніше результати досліджень виглядають на "Картах геологических формаций Украинского щита" масштабу 1 : 1 000 000 (1984) та 1 : 500 000 (1991). Перша з них використана як геологічна основа металогенічної та геохімічної карт Українського щита з комплекту карт "Геология и металлогения докембрия Украинского щита" (1984). Вже майже 40 років тому оприлюднений варіант стратиграфічної схеми УЩ, побудованої на геолого-формаційній основі [8]. Започаткований і показаний на карті (1991) принципово новий підхід до розчленування ультраметаморфічних утворень із виділенням плутоно-метаморфічних формацій як закономірних парагенезисів порід різних класів [5]. На останній тектонічній карті України (2007), на підставі результатів геолого-формаційних досліджень, тектоніка УЩ показана в двох варіантах, які доповнюють один одного, висвітлюють різні аспекти докембрійської тектоніки та підкреслюють її своєрідність і неповторність.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Усенко І.С., Каляев Г.І., Личак І.Л., Царовский І.Д. Формации Украинского щита. *Геол. журн.* 1963. 23, вып. 1. С. 30—51.
2. Шаталов М.М. Професор Є.М. Лазько — видатний вчений і патріарх Львівської школи геології та металогенії докембрію (до 100-річчя від дня народження). *Вісник КНУ, сер. Геологія.* 2015. № 4 (71). С. 6—10.

3. Кирилюк В.П. Головні підсумки морфопарагенетичних геолого-формаційних досліджень нижнього докембрію. *Вісник Львів. ун-ту. Серія геологічна*. 2005. Вип. 19. С. 53—74.
4. Добрецов Н.Л. Принципы выделения и классификации метаморфических формаций и задачи формационных исследований. *Метаморфические формации (принципы выделения и классификации)*. Новосибирск: Наука, 1981. С. 6—19.
5. Кирилюк В.П. Ведущие типы плутоно-метаморфических формаций древних щитов. В: *Современные проблемы формационного анализа, петрология и рудоносность магматических образований*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. С. 158—160.
6. Каляев Г.И., Крутиховская З.А., Рябенко В.А. и др. Тектоника раннего докембрия Украинского щита. В: *Региональная тектоника раннего докембрия СССР*. Ленинград: Наука, 1980. С. 18—32.
7. Шульдинер В.И. О периодизации раннего докембрия. В: *Общие вопросы расчленения докембрия СССР*. Ленинград: Наука, 1979. С. 115—119.
8. Лазько Е.М., Кирилюк В.П., Лысак А.М. и др. Стратиграфическая схема нижнего докембрия Украинского щита (на формационной основе). *Геол. журн.* 1986. № 2. С. 18—26.

УДК 550.8/553.98(477.8)

**ДО ПИТАННЯ ПРО СТРУКТУРНЕ  
ПОЛОЖЕННЯ НИЖНЬОКРЕЙДОВИХ ВІДКЛАДІВ  
У БАЧАВСЬКО-БОРЖАВСЬКОМУ СУБПОКРИВІ  
ДУКЛЯНСЬКО-ЧОРНОГОРСЬКОГО ПОКРИВУ  
(ЗАКАРПАТТЯ)**

***Шлапінський В.Є., Павлюк М.І., Лазарук Я.Г.,  
Савчак О.З., Тернавський М.М.***

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
м. Львів, Україна, savchakolesya@gmail.com

**ON THE QUESTION OF THE STRUCTURAL POSITION  
OF THE LOWER CRETACEOUS DEPOSITS  
OF THE BACHAVA-BORZHAVA SUB-NAPPE  
OF THE DUKLYA-CHORNOHORA NAPPE (TRANSCARPATIA)**

***Shlapinskyi V., Pavlyuk M., Lazaruk Ya., Savchak O., Ternavsky M.***

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine,  
Lviv, Ukraine, savchakolesya@gmail.com

In the Zankivska Scale of the Borzhava segment of the Bachava-Borzhava sub-nappe of the Duklya-Chornohora nappe in the area of the urban-type settlement of Volovets, in its frontal part, the Lower Cretaceous outcrops of Shypot Suite were recorded with breaks.

They are stratigraphically unconformable overlain by an undivided sandy complex of the Upper Cretaceous (Senonian) — Middle Eocene. There is no intermediate the Yalovets Suite (Cenomanian-Santonian) in the section. It was probably washed away in pre-Senonian times. This is evidenced by the phenomena of erosion and underwater landslides of the Shipot layers into the Upper-Yalovets, Chornohor and Krasnoshor deposits of the Upper Cretaceous in the Krasnoshor-Hoverla sub-nappe adjacent to the Borzhava segment. The mobile area where such events took place is probably associated with the intra-basin cordillera.

Бачавсько- Боржавський субпокров є найпівденнішим з шести субпокровів Дуклянсько-Чорногорського покрову [1]. Він має поширення у північно-західній частині Українських Карпат. З півдня субпокров обмежується насувом Буркутського покрову. Він складається з двох частин Бачавської на північному заході і Боржавської на південному сході, які між собою прямо не сполучаються. Відстань між ними становить 20—25 км. Західніше Великограбовницького тектонічного піввікна вони роз'єднані структурами Березнянського субпокрову, на які насунута Бачавська ланка субпокрову. Східніше цього піввікна відклади Березнянського субпокрову перед фронтом Боржавського сегменту відсутні. Вірогідно, вони знаходяться під його насувом і на денній поверхні відсутні.

Структурно Боржавський сегмент складається з двох протяжних лусок: Заньківської (зовнішньої) і Красної Гранки. Вони, як і Бачавська одиниця, складені здебільшого піщаною товщею верхньої крейди — середнього еоцену. Заньківська луска в північно-східному напрямку на відрізу близько 50 км насунута на олігоценіві відклади Бітлянсько-Свидовецького субпокрову Кросненського покрову, а в районі сс. Річки і Тюшки Міжгірського району на крейдово-еоценові відклади Красношорського субпокрову Дуклянсько-Чорногорського покрову. Вздовж зовнішнього краю Заньківської луски серед піщаного флішу у її фронтальній частині за простяганням в чотирьох місцях виходять темноколірні відклади, зображені на геологічній карті як замкнені контури (з північного заходу на південний схід): південніше с. Жденієво; в районі залізничної станції Занька у вигляді невеликого виходу на північно-му схилі г. Бозева; південніше смт Воловець на північному схилі г. Плай; в розрізах потоків Плошанка і Пилипецькій біля с. Пилипець. Віддалі між ними становлять 6—8 км.

На виданій УкрНДГРІ 1977 р. геологічній карті Українських Карпат масштабу 1 : 200 000 піщана товща віднесена до палеоцен-еоцену, а чорна товща до березнянської світи верхньої крейди [2].

Ця товща представлена чергуванням таких порід. Аргіліти чорні, темно-сірі і зеленувато-сірі некарбонатні нерідко кременисті (особливо чорні) з гострим сколом (0,1—0,5 до 1,0 м). Дрібнозернисті пісковики і алевроліти чорні і темно-сірі іноді кварцитовидні з поровим опаловим цементом або цементациєю розростання зерен, дуже щільні і міцні (до 0,1—0,2 м), іноді з тонкими жилками халцедону. Пісковики олігоміктові і поліміктові сірі і темно-сірі, різнозернисті або середньозернисті, некарбонатні або слабокарбонатні, кременисті щільні і міцні (0,5—1,2 м). Мергелі чорні кременисті з гострим ріжучим сколом, тонкоплитчасті (0,05—0,2 м). Складені з пелітоморфної глинисто-карбонатної маси з доволі рівномірною домішкою криптокристалічного кремнезему (до 20 %). Аргіліти зелені некарбонатні (0,05—0,3 м) трапляються у верхній частині описаного розрізу. Зустрічаються тонкі прошарки кременистих вапняків і кременів (до 0,05 м). Вік цих верств визначений за знахідками комплексу форамініфер у зразках з верхньої частини розрізу товщі: *Ammodiscus eggeri* Majz., *Reophax minutus* Tapp., *Thalmannammina neocomiensis* Geroch, *Plectina grzybowskii* Neagu., *Trochammina imiatensis* Tapp., *Hipocrepina depressa* Vas. За визначенням В.М. Заволянської, вік товщі — вракон. Отже, за літологічними ознаками і віком, темноколірну товщу можна охарактеризувати як шипотську світу [3].

Нерозчленована піщана товща. Безпосередній контакт товщі з відкладами шипотської світи, які залягають нижче, не встановлений. Товща складена здебільшого потужними пластами товстошаруватих пісковиків із прошарками аргілітів і алевролітів, пачками тонко- і середньоритмічного флішу. Пісковики поліміктові і олігоміктові сірі, блакитно-сірі і зеленувато-сірі різнозернисті з гравієм кварцитів, аргілітів, вапняків слюдистих, карбонатні і зрідка некарбонатні. Поряд із доволі щільними і міцними різновидами є пористі середньої міцності, часто плитчасті, хвилястошаруваті і косоверстуваті з численними жилками кальциту (0,7—1,0 до 5—10 м). Пісковики дрібнозернисті і алевроліти сірі, темно-сірі іноді майже чорні, зеленувато-сірі, карбонатні і некарбонатні, середньо- і груборозслацьовані (0,03—0,5 м). Чорні аргіліти трапляються в нижній частині розрізу і дуже рідко у верхній.

Поступово вгору збільшується вміст аргілітів зеленувато-сірих. У нижній і верхній частинах розрізу наявні прошарки мергелів і вапняків сірих і ясно-сірих міцних з жилками кальциту (0,04—0,2 м). Потіжність пачок ритмічного чергування змінюється від 0,5—3,0 до 10—30 м. Вік порід з нижньої частини розрізу (за В.М. Заволянською) визначає

верхньокрейдовий комплекс мікрофауни: *Bogdanaviczella complanata* (Franke), *Dendrophya maxima* Friedb., *Hyperammina cylindrica cylindrica* (Glaessn.), *H. nova* Mjatl. У зразках зі середньої частини визначений також верхньокрейдовий комплекс форамініфер: *Silicobathysiphon gerochi* Mjatl., *Carpathiella ovulum gigantea* (Geroch.), *Bogdanaviczella complanata* (Franke), *Hyperammina nova* Mjatl. Товща згідно перекрита строкатокорінними відкладами верхнього еоцену. Потужність товщі від 1000 до 1500 м. Вважається, що піщана товща стратиграфічно згідно перекриває відклади шипоту [4].

Яловецька світа (вракон-коньяк), наявна у Дуклянсько-Чорногорському покриві між відкладами шипотської світи і сенонською ланкою розрізу верхньої крейди, у Заньківській лусці не виявлена. Безпосередній перехід не спостерігається (не відслонений). Невідслонені ділянки становлять перші десятки метрів. Якщо припускати, що тут яловецька світа просто не відслонена (через розмив), то такі ділянки протяжністю, наприклад 40—50 м, явно не вкладаються в мінімальну потужність яловецької світи — 130—150 м.

Отже, є всі підстави вважати, що контакт між описаними комплексами відкладів аномальний. Про це свідчить і відсутність форамініфер сеноман-коньякського віку у відкладах піщаної товщі, натомість вона охарактеризована мікрофауною сенонського вікового інтервалу.

Після встановлення факту аномального контакту між цими товщами необхідно знайти його причини. Можливо, шипотські відклади знаходяться у тектонічних вікнах і відслонюються з під піщаної товщі? Проти цієї можливості свідчить знаходження шипотських "плям" у лобовій частині насуву Заньківської луски. Доводиться визнати, що вони є її складовою частиною, незважаючи на аномальний контакт із відкладами, що залягають вище. Це означає, що мав місце розмив відкладів яловецької світи перед осадонагромадженням сенонської частини розрізу Заньківської луски. Таке припущення видається неімовірним, адже такий розмив у цьому часовому інтервалі в Карпатах не зафіксований. Це так, проте могли існувати деякі мобільні ділянки басейну, де такі події могли відбуватись. Наприклад, можна послатись на зафіксовані явища розмиву і підводних зсувів масивів шипотських верств у верхняловецькі, чорногорські та тарнічорські відклади верхньої крейди у сусідньому з Боржавським сегментом Бачавсько-Боржавського субпокриву Красношорсько-Говерлянському субпокриві. Там верхньокрейдова олістострома засвідчена на відрізку субпокриву

протяжністю у 80 км від р. Лазещини до р. Лужанки [5]. В басейні р. Лазещини і р. Чорної Тиси олістострома з перевідкладеними породами шипотської світи і конгломератами з галькою гранітоїдів локалізована у середній і верхній частинах яловецької світи і в низах чорногорської світи (сенон-палеоцен).

2017 року В. Шлапінський в місті впадіння струмка Форесок в р. Лазещину відзначив не відслонений у 1983—1985 рр. 90-метровий суцільний добре видимий вихід відкладів нижньошипотської підсвіти, затиснутий між строкатими верствами яловецької світи (без сумніву олістоліт). В одновікових із чорногорськими відкладах тарнічорської світи Красношорського субпокриву в її низах Я.О. Кульчицький описав 100-метровий олістостромовий горизонт, складений гострокутними уламками (5—15 см) чорних аргілітів, сірих мергелів і чорних пісковиків шипотського типу, добре обкатаних уламків молочно-білого кварцу і метаморфічних порід. Цементує їх темноколірна глиниста маса [6]. За даними В.В. Кузовенка, у відкладах яловецької світи Красношорського субпокриву у притоках рік Вільшанка і Лужанка (басейн Тереблї) серед строкатих аргілітів яловецької світи спостерігалась галька спілітів і брили діабазових порфірітів (діаметр до 4 м). За 35 км південно-східніше в правих притоках р. Середньої Ріки в нижній частині піщаної товщі верхньокрейдово-середньоеоценового віку, за даними В.О. Ващенко, зафіксовано гальку та брили діабазів розмірами до 10 м [7]. У двох невеликих притоках тої ж ріки західніше г. Гребочель (1137,6 м) серед такої ж піщаної товщі геолог львівської геологічної експедиції В.О. Агєєв описав глинисті відклади шипотської світи, підстелені конгломератами з великою галькою темно-сірих пісковиків (1984).

Ці приклади свідчать, що під час формування верхньояловецьких відкладів і нижньої частини сенонського піщаного комплексу на певних ділянках (прикордільєрних) флішового басейну мали місце висхідні рухи, які супроводжувались розмивом і зсувами шипотських верств і супровідних до них вулканітів.

Згадані на початку статті чотири ізольовані "плями" шипотських верств, серед піщаних верхньокрейдових відкладів також можна було би вважати олістолітами або олістоплаками, проте цьому суперечить їхнє положення в лобовій частині Заньківської луски. Тому не залишається іншого пояснення, як припущення про розмив яловецької світи і нагромадження піщаної сенонської товщі на шипотських верствах. Можливо, подальші польові дослідження підтвердять або заперечать його.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Глушко В.В., Кузовенко В.В., Шлапінський В.Є. Нові погляди на геологічну будову північно-західної частини Дуклянського покриву Українських Карпат. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол.* 1999. Вип 13. С. 94—101.
2. Геологическая карта Украинских Карпат и прилегающих прогибов М-6 1 : 200 000 / главн. ред. В.А. Шакин. Киев: Мингео УССР, УкрНИГРИ, 1977. 6 л.
3. Кузовенко В.В., Жигунова З.Ф., Петров В.Г. Отчет о результатах групповой комплексной геологической съемки масштаба 1 : 50 000, проведенной на площади Климец Львовской и Закарпатской областей УССР в 1973—1976 гг. Трест "Львов-нефтегазразведка", КГП. Львов, 1977. 185 с. Фонди ДП "Західукргеологія".
4. Кузовенко В.В., Жигунова З.Ф., Бунда В.А. Отчет о групповом геологическом доизучении и комплексной съемке масштаба 1 : 50 000 на площади Вышков Ивано-Франковской и Закарпатской областей УССР в 1978—1982 гг. (листы М-34-120-А, В; М-34-131-Б; М-34-132-А, В). Львовская ГЭ. Львов, 1982. 218 с. Фонди ДП "Західукргеологія".
5. Шлапінський В.Є. Мікрофауна в олістостровових утвореннях верхньої крейди Говерляньського субпокрову в районі Ясіні. *Викопна фауна і флора України: палеоекологічний та стратиграфічний аспекти*: зб. наук. праць ІГН НАН України / [відп. ред. П.Ф. Гожик]. Київ, 2009. С. 179—183.
6. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Ч. I / М.П. Габинет, Я.О. Кульчицкий, О.И. Матковский. Львов, 1976. 200 с.
7. Кузовенко В., Шлапінський В. До природи й умов розміщення "скель" неомських діабазів у Буркутському покрові Українських Карпат. *Праці НТШ*. Т. ІХ. Геол. збірник. 2007. С. 40—49.

# МІНЕРАЛОГІЯ

УДК 549.731.1(3 + 8):537.622

## МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШТУЧНОГО МАГНЕТИТУ ЗА ДАНИМИ ТЕРМОМАГНІТОМЕТРІЇ ТА ФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

*Антоненко Т.С., Снісар В.П., Калініченко О.А., Багмут М.М.,  
Калініченко А.М., Овсієнко В.В.*

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, tetyana\_savchenko@ukr.net, v.snisar@ukr.net,  
okalinichenko@nas.gov.ua, nnbagmut@gmail.com, akalinichenko@gmail.com,  
v.ovsienko@nas.gov.ua

## MAGNETIC PROPERTIES OF SYNTHETIC MAGNETITE BY THERMOMAGNETOMETRY AND FERROMAGNETIC RESONANCE

*Antonenko T.S., Snisar V.P., Kalinichenko O.A., Bagmut M.M.,  
Kalinichenko A.M., Ovsienko V.V.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, tetyana\_savchenko@ukr.net,  
v.snisar@ukr.net, okalinichenko@nas.gov.ua, nnbagmut@gmail.com,  
akalinichenko@gmail.com, v.ovsienko@nas.gov.ua

The methods of thermomagnetometry (TMA) and ferromagnetic resonance (FMR) were used to study samples precipitated of iron salts in an aqueous medium. The saturation magnetization of obtained samples is  $M_s \approx 65 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ . TMA of #M1 leads to  $M_s$  changing like to magnetic SD nanoparticles, and transformation  $\approx 65\%$  of their structure to hematite. The FMR method showed that structures of #M1 and its after TMA are close to maghemite of cubic and tetragonal structures, respectively. It is demonstrated that use of TMA and FMR methods allows found out the phase composition of a mixture of iron oxides.

Визначення сильномагнітних оксидів заліза, магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та маггеміту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) лишається складною проблемою [1—5]. Основні властивості магнетиту (Mag) та маггеміту (Mgh) частково подібні внаслідок кристалічної структури шпінелі —  $^{\text{IV}}[\text{Fe}^{3+}]^{\text{VI}}[\text{Fe}^{2+}_x \text{Fe}^{3+}_{1+2\nu} \text{V}_\nu]_2\text{O}_{4,\text{де}} \text{V}$  — вакансія атома Fe ( $\text{V}_{\text{Fe}}$ ),  $\nu = (1 - x)/3$ ,  $x_{\text{Mag}} = 1$ ,  $x_{\text{Mgh}} = 0$  [2]. Розподіл вакансій



$V_{\text{Fe}} (\nu \approx 0,33)$  визначає різновиди структури Mgh, від "невпорядкованого" (подібного Mag) до "впорядкованого" (тетрагональної структури) [1, 2, 4].

В умовах атмосфери стабільність оксидів заліза залежить від багатьох факторів [1, 2]. В окиснювальних умовах (на повітрі, в гідротермальних умовах) за досить низьких температур Mag топотаксично окиснюється до Mgh з утворенням шпінелевої структури  $\text{Fe}^{2+}_{1-z}\text{Fe}^{3+}_{2+z}\text{O}_{4+0,5z}$ , де  $z = 1 - x$  — ступінь окиснення [2]. У природі розповсюджені частково окиснені магнетити в різних формах — наближені до стехіометричних (Mag, Mgh), катіон-дефіцитні Mag, тверді розчини Mgh-Mag, двофазні гранули (включення)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core / shell (rim) тощо [2]. Частково окиснений магнетит звичайно отримують шляхом синтезу низкою методів, зокрема, осадженням солей заліза [1—4, 6]. За температури 250—900 °C маггеміт трансформується у гематит,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hem), термодинамічно стабільний оксиду заліза за таких умов [2].

**Мета роботи** — визначити склад, магнітні властивості та вплив на них температури зразків штучного магнетиту.

**Об'єктами дослідження** були зразки, синтезовані із солей заліза у водному середовищі: зразки (зр.) M1, M2 та зр. M1 після ТМА — зр. M1<sub>T</sub>.

**Методи дослідження:** термомагнітний аналіз (ТМА) і метод феромагнітного резонансу (ФМР). ТМА виконали із швидкістю 20°C/хв. на установці [5]. Визначено намагніченість насичення,  $M_s$  (ТМС) та першу похідну,  $dM_s/dT$  (DTМС), в градієнтному магнітному полі з максимальним значенням 300 мТл в центрі зразків при нагріванні за  $T = 20\text{—}650$  °C та наступним охолодженням до кімнатної температури ( $T_r = 25$  °C). Спектри ФМР (першу похідну сигналу) реєстрували на радіоспектрометрі РЕ-1306 за кімнатної температури. Додатково використано дані рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограми отримані на ДРОН-3М за стандартною методикою.

**Експериментальні результати та їх обговорення.** Методика синтезу. Розчини готували на дистильованій воді. До суміші 1 мл 1М  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та 2 мл 1М  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 1М  $\text{HCl}$  додавали 24 мл 3М  $\text{NH}_4\text{OH}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  і витримували 30 та 60 хв. на повітрі за  $T = 98$  °C. Отримані осад, позначені M1 та M2, відповідно, промивали бідистильованою водою та висушували.

РФА. Дифрактограма зр. M1 показала шпінелеву структуру з розширеними рефlekсами і параметром ґратки  $a = 0,834$  нм. Така структура, виходячи з величини параметру ґратки, наближена до наномагнетиту з високим ступенем окиснення або "невпорядкованого" наномаггеміту [1, 2, 4].

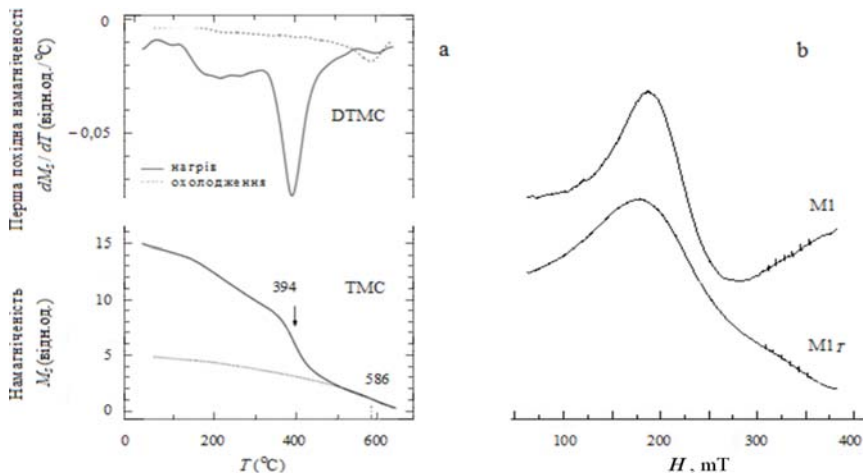


Рис. 1. Криві ТМА зр. М1 (а), спектри ФМР зр. М1 та М1<sub>г</sub> (б)

**Магнітометрія.** Намагніченість насичення зр. М1 та М2 за  $T_r = 25^\circ\text{C}$  приблизно однакова,  $M_s^0 = 64,1$  та  $65,0 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ , відповідно. Зниження  $M_s^0$  відносно об'ємних структур Маг та Мgh вказує на нанорозміри кристалітів [1—4]. Величина  $M_s^0$  наближена до такої синтетичних двофазних наночастинок (НЧ)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (core / shell) [3] та наноматеміту кубічної структури [4] (зр. 3, табл. 2) розмірами  $\approx 10 \text{ нм}$ .

**Термомагнітометрія.** Зміни намагніченості насичення зр. М1 при ТМА (рис. 1, а) можна пояснити таким чином [2, 3, 6]. Зниження  $M_s$  за невеликого нагріву, за  $T \approx 25\text{—}160^\circ\text{C}$ , вказує на те [2, 3], що магнітні частинки М1 однодоменні (SD), тобто, нанорозмірні, їхній магнітний стан змінюється з магнітостабільного (МС) у суперпарамагнітний (SPM). Екстремуми DTMC за  $T \approx 120$  та  $180^\circ\text{C}$  пов'язані з дегідратацією поверхні, зовнішньої та мезопор, відповідно. Зміни  $M_s$  та екстремуми DTMC за  $T \approx 160\text{—}370^\circ\text{C}$  (можливо, пов'язані з домішками прекурсорів) та  $370\text{—}550^\circ\text{C}$  (інтенсивний), зумовлені трансформацією Мgh  $\rightarrow$  Нем на поверхні та в об'ємі кристалітів, відповідно. Зміни  $M_s$  та екстремум DTMC за  $T \approx 550\text{—}650^\circ\text{C}$  (відновлюється за охолодження), зумовлені зміною магнітного стану феромагнітної фази з температурою Кюрі  $T_C \approx 586^\circ\text{C}$ , характерною для "впорядкованого" магнетиту або слабо окисненого ( $z \sim 0$ ) магнетиту. Під час охолодження  $M_s$  підвищується до  $\approx 35\%$  від вихідної, екстремуми DTMC за  $T \leq 550^\circ\text{C}$  відсутні. Такі зміни  $M_s$  зумовлені переходом магнітних SD НЧ в МС-стан.

Таким чином, у результаті нагріву за ТМА  $\approx 35\%$  структури М1 лишається феромагнітною,  $\approx 65\%$  трансформується до гематиту. Це вказує на двофазну (core / shell) текстуру  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  НЧ зр. М1. Такі НЧ отримані за подібних умов синтезу [3]. Якщо ТМА НЧ зр. М1 трансформуються, ймовірно, до двофазних НЧ  $(\gamma/\alpha)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в яких  $\approx 65\%$  об'єму займає shell  $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ .

Криві ТМА зр. М2 (не наведені) подібні за формою, але відрізняються швидшим зниженням  $M_s$  за  $T > 100^\circ\text{C}$  (табл. 1) та ДТМС під час нагрівання за  $T \leq 350^\circ\text{C}$ : екстремуми присутні за  $T (^\circ\text{C}) \approx 100, 150, 320, 400$  та  $600$  (відновлюється шляхом охолодження). Ймовірно, НЧ М2 мають подібну, двофазну структуру з таким самим core ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), але відрізняються внаслідок більшої тривалості синтезу товщим шаром shell  $\text{l}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  [3] і відсутністю домішок прекурсорів.

Таблиця 1. Намагніченість насичення  $m_s = M_s/M_s^0$  (відн. од.) зразків за різних значень температури

| Зразок | Температура, $^\circ\text{C}$ |      |      |      |      |      |      |
|--------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|        | 20                            | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  |
| М1     | 1,0                           | 0,93 | 0,81 | 0,65 | 0,33 | 0,13 | 0,03 |
| М2     | 1,0                           | 0,93 | 0,76 | 0,56 | 0,21 | 0,02 | 0,00 |

Таблиця 2. Параметри (мТл) спектрів ФМР маггемітів та магнетиту

| Параметр         | Зразок |                 |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------|--------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                  | М1     | М1 <sub>Т</sub> | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| $H_{\text{res}}$ | 230    | 250             | 330 | 300 | 290 | 300 | 300 | 260 | 80  |
| $H_1$            | 190    | 170             | 280 | 260 | 220 | 270 | 250 | 110 | 50  |
| $H_2$            | 270    | 400             | 360 | 390 | 430 | 350 | 360 | 400 | 150 |
| $\Delta H$       | 80     | 230             | 80  | 130 | 210 | 80  | 110 | 290 | 100 |

*Примітки.* Перша похідна сигналу:  $H_{\text{res}}$  — резонансне поле,  $H_1$  та  $H_2$  — магнітне поле першого та другого піку, відповідно,  $\Delta H = H_2 - H_1$  — ширина лінії. Зразки: 1—6 — синтетичні маггеміти, 1—3 — наномаггеміти [4], 2, 3 — кубічна та тетрагональна структура, відповідно, 4, 5 — прекурсор — синтетичний лепідокрокіт, 6 — магнітна плівка, 7 — природний магнетит (Ковдор).

ФМР. Спектр ФМР зр. М1 (рис. 1, *b*) представлений асиметричним сигналом з параметрами (табл. 2), наближеними до таких маггеміту кубічної структури [4] (зр. 2) і отриманого з синтетичного лепідокрокіту (зр.4). Низькопольовий сигнал на  $H$  120 мТл вказує на домішки магнетиту (зр. 7).

Прогрівання М1 за ТМА ( $M1_T$ , рис. 1, *b*) призвело до підвищення магнітного поля  $H_2$  та  $\Delta H$  сигналу (табл. 2), параметри якого наближені до таких маггеміту тетрагональної структури (зр. 3). Це узгоджується з припущеннями про двофазну структуру НЧ зр. М1,  $(\gamma/\alpha)\text{-Fe}_2\text{O}_3$  НЧ зр.  $M1_T$  та з величиною  $T_C$  ( $M1_T$ ) за даними ТМА. Асиметричне розширення спектра вказує на підвищення внутрішнього поля магнітної анізотропії [1–4] унаслідок, ймовірно, збільшення деформацій і напружень на границі розділу фаз у разі трансформації структури НЧ до  $(\gamma/\alpha)\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з помітно різними параметрами ґраток core / shell [1].

**Висновки.** Отримано зразки магнетиту із намагніченістю насичення  $M_s^0 \approx 65 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  шляхом синтезу осадженням солей заліза у водному середовищі за  $T \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нагрів за ТМА зр. М1 (тривалість синтезу 30 хв.) призводить до змін  $M_s$ , характерних для магнітних SD НЧ, і трансформації до гематиту  $\approx 65 \%$  структури. Дослідження методом ФМР показали, що структура вихідного зр. М1 і після ТМА наближена до маггеміту кубічної та тетрагональної структури, відповідно. Отримані дані вказують, ймовірно, на двофазну (core / shell) структуру  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  отриманих НЧ.

Показано, що використання методів ТМА та ФМР допомагає об'єктивніше визначати фазовий склад синтезованих частинок.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Klencsar Z., Abraham A., Szabo L. et al. The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation. *Materials Chemistry Physics*. 2019. 223, Iss.1. P. 121—133.
2. Boer C.B. Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion — Metamorphic Rocks. Part II. Maghemite. The Netherlands, Utrecht: Proefschrift, Utrecht University, 1999. P. 137—176.
3. Obaidat I.M., Nayek C., Manna K. Investigating the role of shell thickness and field cooling on saturation magnetization and its temperature dependence in  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles. *Applied Sciences*. 2017. 7, Iss. 12, 1269. P. 1—14.
4. Coduri M., Masala P., del Bianco L. et al. Local structure and magnetism of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maghemite nanocrystals: the role of crystal dimension. *Nanomaterials*. 2020. 10, Iss. 5, 867. P. 1—28.
5. Янішпольський В.В., Алексейцев Ю.О., Дудченко Н.О., Вірко С.В., Пономаренко О.М., Брик О.Б. Пристрій для визначення температури Кюрі та ідентифікації магнітних мінералів в рудах та магнітних матеріалах. 2014. Патент UA 94514 U.

6. Mascolo M.C., Pei Y., Ring T.A. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in large pH window with different bases. *Materials* (Basel). 2013. 6, Iss.12. P. 5549—5567.

УДК 549.7(477)

**АКЦЕСОРНІ І РУДНІ МІНЕРАЛИ  
В АЛЬБІТИТАХ ПАРТИЗАНСЬКОГО РОДОВИЩА УРАНУ  
ТА ЇХ РОЛЬ В ПРОЦЕСАХ РУДОГЕНЕЗИСУ  
(НОВОУКРАЇНСЬКИЙ МАСИВ, УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)**

***Бельський В.М.<sup>1</sup>, Бондаренко С.М.<sup>1</sup>, Курило С.І.<sup>2</sup>,  
Сьомка В.О.<sup>1</sup>, Сукач В.В.<sup>1</sup>, Донський М.О.<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, sbond.igmr@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут наук про Землю, Словацька академія наук, м. Банська Бистриця,  
Словачія, kurylo.sergiy@gmail.com

**ACCESSORY AND ORE MINERALS  
IN ALBITITES OF THE PARTYZANSKE URANIUM  
DEPOSIT AND THEIR ROLE IN ORE GENESIS PROCESSES  
(NOVOUKRAINKA MASSIF, THE UKRAINIAN SHIELD)**

***Belskyi V.M.<sup>1</sup>, Bondarenko S.M.<sup>1</sup>, Kurylo S.I.<sup>2</sup>,  
Syomka V.O.<sup>1</sup>, Sukach V.V.<sup>1</sup>, Donskyi M.O.<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, sbond.igmr@gmail.com

<sup>2</sup>Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences, Banska Bystrica, Slovakia,  
kurylo.sergiy@gmail.com

The results of field emission scanning electron microprobe research of accessory and ore mineralization in Na-metasomatites (albitites) of the Partyzanske deposit located within the Novoukrainka massif are presented. There is a focus on features of localization of accessory mineralization, dominated by zircon, monazite, thorite, and apatite. The evidence is provided that uranium accumulation in ores could occur due to extraction of radioactive elements from typical accessory minerals of near fault metasomatic zones of granites.

Партизанське родовище є головним і найперспективнішим урановим об'єктом, який разом із Кіровським родовищем і низкою рудопро-явів належить до Партизанського рудного поля. Останнє розташоване

в зоні дії натрієвого метасоматозу на перетині Адабаського та Войнівського розломів у центральній частині Новоукраїнського масиву. Загальною типовою геохімічною рисою ураноносних метасоматитів цієї рудної структури є підвищений вміст торію і, відповідно, акцесоріїв, які містять цей елемент [2]. У рудних зонах породи представлені головним чином альбітитами і сієнітоподібними породами (лужними метасоматитами), сумарний вміст в яких альбіту та КППШ сягає 80—90 %, а решта об'єму припадає на хлорит, епідот, кварц, біотит, карбонат. Досить рідко трапляються такі типові мінерали для альбітитів як актиноліт, рибекіт, діопсид, егірін, андрадит. Вмісні новоукраїнські граніти на площі родовища представлені біотитовими, гранат-біотитовими різновидами, монцогранітами. На деяких найважливіших, з нашої точки зору, результатах мінералого-геохімічних досліджень акцесорних мінералів із ядерного матеріалу цього родовища хотілося б зупинитись детально.

Акцесорна мінералізація метасоматитів характеризується доволі сталим складом мінеральних асоціацій, які поєднують продукти первинного гіпогенного і різновікового гіпергенного мінералоутворення. В деяких аншліфах у полі зору мікроскопа часто одночасно фіксується досить незвичне скупчення десятків зерен різноманітних акцесорних і рудних мінералів, серед яких переважає циркон, дещо кількісно поступаються йому монацит, апатит, ільменіт, рутил, титаніт. Крім того, присутні досить рідкісні мінерали: ураноторит, бастнезит, аланіт, церіаніт, торіаніт, мінерали урану, сульфіді, гематит, магнетит. Саме явище подібної локальної концентрації мінералів досить важко пояснити з точки зору класичних уявлень про динаміку гідротермальних процесів. Спостерігається досить складна та заплутана картина у послідовності їх формування. Часто в рудах відбувається одночасне розчинення одних мінералів (протомінералів) і осадження інших, що призводить до ускладнення загальної схеми мінералоутворення і порушення загального U-Pb балансу. До того ж за досить низької концентрації урану в породах межа між рудною та акцесорною мінералізацією досить умовна. Попередні дослідники визначили в альбітитах такі рідкісні мінерали: флюорит, халькопірит, молібденіт, галеніт, сфалерит, гідронастуран, ургіт, кларкеїт, кофініт, уранофан, булत्वудит, казоліт, уранотораніт, уранініт [1]. Цікава деталь, що в результатах мінералогічних досліджень не згадано "типоморфний" мінерал рудних альбітитів — бранерит, що відзначили, до речі, і ми.

*Циркон* — типовий акцесорний мінерал гранітів, що зазнав значних перетворень у процесі лужного метасоматозу і, можливо, механічного

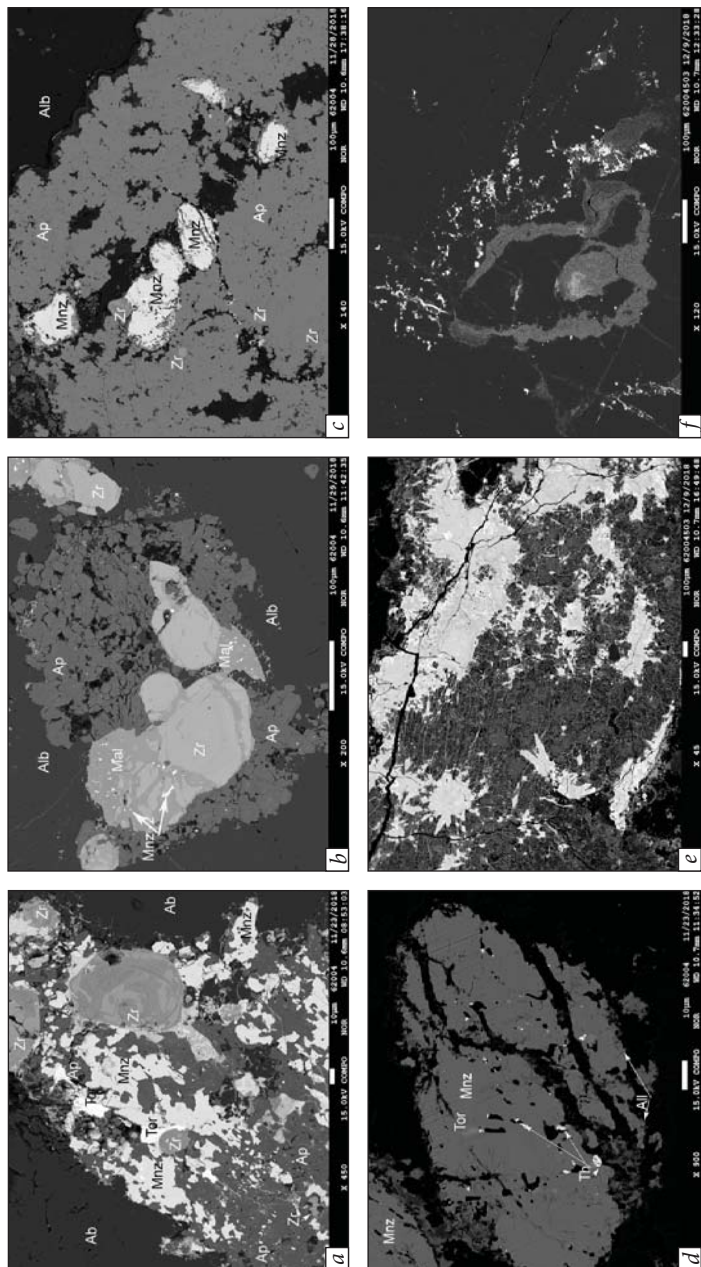


**Рис. 1.** Акцесорні та рудні мінерали в метасоматитах Партизанського родовища: *a* — скупчення реліктів циркону (Zr) серед монациту-2 (Mnz) — апатитових (Ap) агрегатів, торит (Tor); *b* — малаконізований (Mal) реліктовий циркон (Zr) з новоутвореними монациту-2 (Mnz) в апатиті (Ap); *c* — релікти циркону (Zr) та монациту-1 (Mnz) у апатиті (Ap); *d* — ранній кородований монацит (Mnz) з вclusions торіту (Tor), аланіт у вигляді облямівки (Al); *e* — новоутворення малакону (Mal) серед рудит-ге-матит-хлоритових агрегатів (сіра маса); *f* — дрібнозернистий уранофан (біле) в асоціації з хлоритом (сіре), чорне — альбіт



переміщення. На даний факт вказують форми мінералу, що змінюється від коронованих овально-ізометричних та короткопризматичних кристалічних агрегатів до субмікроскопічних частинок з ознаками інтенсивної корозії. Численні реліктові скупчення цирконів часто цементуються апатитом (рис. 1, *a, b, c*). У зрізах кристалів мінералу спостерігається інтенсивна малаконізація, що має часто зональний розвиток (рис. 1, *a, b*). Новоутворений малакон поширений у вигляді добре огранених гострих кристалів довгопризматичного та дипірамідального габітусу. В мінералі спостерігається значна концентрація рідкісноземельних елементів ( $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$  — 1,5—2,6 ваг. %;  $\text{UO}_2$  — 1,33—1,87 ваг. %;  $\text{CaO}$  — 3,53—3,75 ваг. %).

*Монацит* веде себе подібно до циркону і характеризується наявністю двох генерацій. Ранній "гранітний" монацит має округлі кородовані еліпсоподібні форми і спостерігається у скупченнях разом з апатитом, цирконом і торитом. За даними мікрозондового аналізу, цей монацит представлений високоторієвим різновидом (8—11 ваг. %  $\text{ThO}_2$ ) з низьким вмістом  $\text{La}_2\text{O}_3$  — 10—12 ваг. % і за наявності  $\text{UO}_2$  на рівні 1,2 ваг. %. За попередніми даними, отриманими С.І. Курилом, ізохронний Th-Pb вік монацитів, визначений методом СНІМЕ, близький до часу формування гранітів масиву. Натомість пізній монацит-2 розвивається у матриці апатиту і малакону у вигляді безформних мас, облямівок. Цей монацит — безурановий і низькоторієвий (0,8—1,5  $\text{ThO}_2$  ваг. %), також з високим вмістом  $\text{La}_2\text{O}_3$  — 16—20 ваг. %, і  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  — 34,5 ваг. %. Навколо монациту-1 фіксуються тонкі реакційні облямівки аланіту (рис. 1, *d*).

*Апатити*, як правило, цементують полімінеральні агломерації акцесорних мінералів (рис. 1, *a, b, c*) і за хімічним складом відповідають F-апатитам з вмістом, ваг. %: F — від 3,66 до 4,70,  $\text{SrO}$  — до 1,15,  $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$  — до 1.

*Фериторит* просторово тяжіє до монациту, розміщуючись або безпосередньо у фосфаті, або на периферії мінеральних агрегатів (рис. 1, *a, d*).

*Титаніт* досить поширений у лужних метасоматитах акцесорій, який утворився за рахунок більш раннього ільменіту та біотиту. Деякі агрегати мінералу сягають 2—5 мм у поперечнику. Серед типових включень у ньому спостерігається циркон, монацит, рутил, уранові черні, оксиди заліза. Хімічний склад мінералу досить сталий, з домінуванням домішок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Уранофан* — практично єдиний рудний мінерал (як цінний компонент руди) урану, який фіксується в аншліфах. Вторинні уранові розвиваються переважно за рахунок первинних мінералів урану та акце-



соріїв у вигляді плівок, алотріоморфнозернистих мас, розгалужених прожилків і складних зростків з гідрослюдами, гематитом, хлоритом (рис. 1, ф). Більшість мінералів мають схожі зовнішні ознаки і оптичні властивості, метаміктні та рентгеноаморфні. Хімічний склад мінералу, за даними мікрозондового аналізу, не стійкий, ваг. %:  $\text{UO}_2$  47,35—69,42;  $\text{SiO}_2$  13,8—21,4;  $\text{FeO}$  0,84—4,14;  $\text{CaO}$  0,39—1,82;  $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_5$  6,5—8,9.

За глибиною переробки протогенної акцесорної мінералізації гранітів намічається ряд рівнів інтенсивності її метасоматичного перетворення, кожен із яких характеризується своїми структурами агрегатних реакційних зрощень. Псевдоокатана форма з глибоко проникними структурами заміщення та корозії ранніх акцесорних мінералів циркону і монациту, утворилась у результаті можливого переміщення акцесорних мінералів під дією субвертикальних гідротермальних потоків у дренажних зонах розломів. Усі зазначені вище мінералогічні факти та тектонічні і геохімічні особливості рудогенезу в альбітитах можна розглядати як один із можливих способів утворення рудних концентрацій урану за рахунок акцесорних мінералів. У результаті переходу урану (окиснення  $\text{U}^{4+}$ ) ранніх акцесорних мінералів в активний стан  $\text{U}^{6+}$  відбувалось підвищення вмісту урану на ділянках метасоматозу за рахунок вторинних мінералів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гаврусевич И.Б., Корнева Н.Г., Пушкирев А.В. Уран-ториевая минерализация в альбититах Кировского рудопоявления. Геохимические особенности ураноносных щелочных метасоматитов УЩ. Киев: ИГФМ АН УССР, 1986. С. 28-35. (Препринт / ИГФМ АН УССР).
2. Михайльченко І.І. Кореляція урану і торію в рудних альбітитах Партизанського родовища. *Мінерал. журн.* 2016. 38, № 4. С. 54—65.

УДК 550.832.5

### ОЦІНКА ТИПУ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ КОМПЛЕКСУ МЕТОДІВ РАДІОАКТИВНОГО КАРОТАЖУ

**Бондаренко М.С., Кулик В.В., Камілова О.В.**

Інститут геофізики ім. С.І. Субботіна НАН України, м. Київ, Україна,  
msbondarenko1979@gmail.com

# ESTIMATION OF THE TYPE OF CLAY MINERALS BY COMBINATION OF RADIOACTIVE LOGGING METHODS

*Bondarenko M.S., Kulyk V.V., Kamilova O.V.*

S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
msbondarenko1979@gmail.com

The paper is concerned with increasing the informativity of the well logging while investigating the clayness of terrigenous oil-and-gas reservoirs and near-surface rocks based on a combination of gamma-ray logging, gamma-gamma density logging and neutron-neutron logging (GR + DL + NL). Number of new methods is developed for determining the parameters of clayness, namely, the content of clay minerals, their density and hydrogen index. Method for estimating the type of clay mineral according to the GR + DL + NL data is proposed. The method is an available alternative to geochemical core studies and to more expensive and difficult logging methods.

**Вступ.** Серед осадових гірських порід, як нафтогазових родовищ, так і інженерно-будівельних майданчиків, переважають теригенні (піщано-глинисті) гірські породи. Важливою літологічною і петрофізичною характеристикою цих гірських порід є глинистість [1—3].

**Термінологія.** У радянській і пострадянській літературі розрізняють гранулометричну і мінеральну глинистість, а також нерозчинний залишок (для карбонатних відкладів). Гранулометрична глинистість визначена наявністю в породі дрібних пелітових частинок незалежно від їхнього мінерального складу. Мінеральна глинистість характеризує вміст власне глинистих мінералів у гірській породі. Основними серед них є каолінит, монтморилоніт, хлорит та гідролюди [1, 4].

У західній науковій школі гранулометричній глинистості відповідає термін *shale*, а мінеральній глинистості — *clay* [5, 6].

**Актуальність.** Для теригенних розрізів нафтогазових родовищ глинистість є одним із вирішальних чинників для розділення порід на колектори і неколектори, а колекторів — на пласти з різними фільтраційно-ємнісними властивостями (ФЕВ). Від наявності, типу і властивостей глинистих мінералів залежать фізичні властивості колекторів, які вивчають геофізичними свердловинними методами. Інформацію про мінеральний склад глинистого матеріалу потрібно брати до уваги під час буріння і технологічних операцій з видобування вуглеводнів. Наприклад, каолінит є ненабухливим мінералом, а монтморилоніт характеризується сильним набуханням під дією води, що потрібно враховувати у ході вибору бурового розчину. Пластичність монтморилоніту утруднює гідророзрив пласта (ГРП), а гідролюда вказує на крихкість порід, що сприяє ГРП [1, 2, 6].

Глинистість сильно впливає на властивості приповерхневих гірських порід (грунтів) як основи інженерно-будівельних споруд. Тому дослідження глинистіості є важливим завданням інженерної геології. Водночас потрібно отримувати інформацію не лише про загальний вміст пелітового матеріалу, але і про глинисті мінерали, які специфічно впливають на міцність і стійкість ґрунту [2, 7].

**Постановка задачі.** Для якісної і кількісної оцінки гранулометричної глинистіості гірських порід у розрізі свердловини традиційно застосовують певні геофізичні свердловинні методи. Це передовсім самочинна поляризація та інтегральний гамма-каротаж (ГК) [4, 6, 8, 9]. Для оцінки мінеральної глинистіості існують підходи на основі комбінації методів визначення пористості: густинного гамма-гамма (ГГК), нейтрон-нейтронного (ННК) і акустичного каротажу [10]. Дані спектрометричного гамма-каротажу, літолого-густинного каротажу, спектрометричного нейтрон-гамма каротажу та ін. іноземні компанії використовують для оцінки типу і вмісту конкретних глинистих мінералів [6, 11, 12]. Однак відповідні західні прилади і методики є високовартісними і не завжди пристосованими до використання у специфічних умовах (каротаж у процесі буріння, обсаджений інженерно-геологічний свердловини малого діаметру тощо), що зумовлює необхідність відповідних вітчизняних розробок.

**Визначення мінеральної глинистіості за ГК.** Для визначення гранулометричної глинистіості теригенних порід  $C_{sh}$  найчастіше використовують гамма-каротаж і найпростіші емпіричні моделі [9], однією з найвживаніших серед яких є залежність Ларіонова [13] (рис. 1, крива 1).

Однак визначення гранулометричної глинистіості (shale) за ГК на основі традиційних емпіричних моделей та її подальше використання для оцінки ФЕВ часто призводить до неточності визначення останніх. Основна помилка тут полягає в припущенні, що глинистий матеріал на 100 % складається з глинистих мінералів [5, 9].

З урахуванням результатів Bhuyan and Passey [5] та на основі власного досвіду інтерпретації даних гамма-каротажу ми побудували калібрувальну функцію ГК для визначення масового вмісту власне глинистих мінералів  $C_d$  (рис. 1, крива 2) [14]. Отримана залежність дозволяє відмовитись від загальноприйнятого спрощення [1, 6], що глинистий матеріал складається переважно з глинистих мінералів (clay), та визначати за ГК крім гранулометричної глинистіості  $C_{sh}$  також і мінеральну  $C_d$ .

**Водневий індекс глинистих мінералів.** Параметр  $\omega_d$  — водневий індекс глинистих мінералів — традиційно використовується для внесення

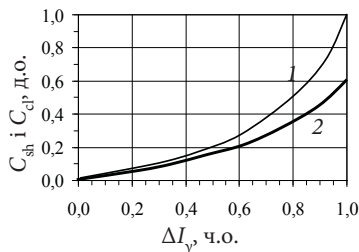


**Рис. 1.** Калібрувальні функції ГК для визначення масової глинистості: 1 — гранулометричної Csh, 2 — мінеральної Ccl; ч.о. — частка одиниці

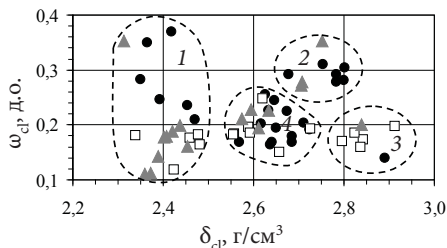


**Рис. 2.** Ідентифікація глинистих мінералів для трьох інж.-геол. свердловин (●, □, ▲). Пунктир — область переважного вмісту: 1 — монтморилоніт; 2 — хлорит, 3 — гідрослюда; 4 — суміш (1 + 2 + 3)

поправки за водневміст глини у разі визначення загальної пористості за комплексом ННК + ГК. Проте він має і самостійне значення, оскільки разом із густиною глинистих мінералів дає змогу ідентифікувати конкретні глинисті мінерали у досліджуваному розрізі. Для визначення  $\omega_{cl}$  традиційний підхід передбачає відбір керну і проведення складних і високовартісних лабораторних досліджень. Однак параметр  $\omega_{cl}$  водонасичених гірських порід можна визначити [14] і використавши пористість за ННК  $f^n$ , пористість за ГК  $f^{cl}$  і масовий вміст глинистих мінералів за ГК  $C_{cl}^y$ :

$$\omega_{cl}^{y+d+n} = \frac{\phi^n - \phi^d}{C_{cl}^y (1 - \phi^d)}. \quad (1)$$

**Густина глинистих мінералів**  $\delta_{cl}$  може бути визначена розрахунковим шляхом [14] з використанням безпосередньо вимірюваних комплексом ГК + ГК + ННК величин і апіорі заданих констант за формулою:

$$\delta_{cl}^{y+d+n} = \frac{1}{C_{cl}^y} \left[ \frac{\delta^d - \phi^{n+y} \delta_w}{1 - \phi^{n+y}} - (1 - C_{cl}^y) \delta_q \right], \quad (2)$$

де  $\delta_{cl}^{n+y}$  — загальна пористість за ННК+ГК;  $\delta_w$ ,  $\delta_q$  — константи (густина води і кварцу, відповідно), значення яких задають апіорі.

**Оцінка типу глинистого мінералу.** Визначення типу глинистих мінералів у гірській породі фактично належить до завдань мінералогії. Точне визначення в умовах свердловини можна виконати за результатами вивчення зразків керну. Проте дослідники розробили ряд каротажних способів оцінки глинистих мінералів [6, 11, 12].

Запропонований нами спосіб [14] базується на комплексі методів ГК + ГГК + ННК. Водневий індекс  $\omega_d$  (1) і густина  $\delta_d$  (2) глинистих мінералів разом характеризують конкретний мінерал. Шляхом зіставлення параметрів  $\delta_d$  і  $\omega_d$ , визначених вказаним комплексом, можна ідентифікувати глинистий мінерал у водонасиченій породі. Для застосування способу в нафтонасиченій породі необхідні апіорні дані про густину нафти (чи флюїду в зоні проникнення). У газонасичених породах цей спосіб не працює, оскільки пористості за ННК і за ГГК в таких породах є позірними.

На рис. 2 за узагальненими матеріалами вимірювань у кількох інженерно-геологічних свердловинах для піщано-глинистих порід побудовано кросплот  $\delta_d \Leftrightarrow \omega_d$ , який демонструє дієвість такого підходу. На кросплоті виділяються області з переважним вмістом певного мінералу (монтморилоніт, хлорит, гідрослюда) і суміші мінералів.

**Висновки.** На основі комплексу ГК + ГГК + ННК розширено інформативність геофізичних свердловинних досліджень у разі визначення параметрів глинистості теригенних нафтогазових колекторів і приповерхневих гірських порід. Розроблено, запатентовано і випробувано на практиці ряд способів визначення параметрів глинистості на основі комплексу ГК + ГГК + ННК. Визначення важливих для практики, додаткових порівняно з традиційним підходом, петрофізичних параметрів (вміст, густина і водневий індекс глинистих мінералів) підвищує точність пористості та інших параметрів за даними геофізичних свердловинних досліджень.

Запропоновано спосіб оцінки типу глинистого мінералу за даними вказаного комплексу радіоактивного каротажу. Ця інформація використовується для інтерпретації каротажних даних, є важливою під час бурових робіт та інтенсифікації видобутку вуглеводнів, інженерно-геологічних вишукуваннях.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Добрынин В.М., Вендельштейн Б.Ю., Кожевников Д.А. Петрофизика (физика горных пород). Москва: Нефть и газ, 2004. 368 с.
2. Шутенко Л.Н., Рудь А.Г., Кичаева О.В. и др. Механика грунтов, основания и фундаменты. Харьков: ХНУГХ им. А.Н. Бекетова, 2015. 501 с.
3. Alexander T., Baihly J., Boyer C. et al. Shale Gas Revolution. *Oilfield Review*. 2011. 23, 3. P. 40—55.
4. Кузнецов О.Л., Поляченко А.Л. Скважинная ядерная геофизика. Справочник геофизика. Москва: Недра, 1990. 318 с.
5. Bhuyan K., Passey Q.R. Clay estimation from GR and Neutron-Density porosity logs. SPWLA 35th Annual Logging Symposium, June 19-22, 1994. Tulsa: SPWLA, 1994. P. DDD1-15.

6. Ellis D.V., Singer J.M. Well logging for earth scientists. Dordrecht: Springer, 2008. 692 p.
7. Elhassan A.M., Mnzool M., Smaoui H. et al. Effect of clay mineral content on soil strength parameters. *Alexandria Engineering Journal*. 2023. 63, 1. P. 475—485.
8. Diaz-Curiel J., Miguel M.J., Biosca B. et al. Gamma ray log to estimate clay content in the layers of water boreholes. *Journal of Applied Geophysics*. 2021. 195. P. 1—13.
9. Martins J.L., Castro T.M. Empirical and petrophysical models for shaliness estimation in clastic sedimentary rocks. *Revista Brasileira de Geofisica*. 2018. 36, 2. P. 163—176.
10. Kamel M.H., Mabrouk W.M. Estimation of shale volume using a combination of the three porosity logs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2003. 40. P. 145—157.
11. Klaja J., Dudek L. Geological interpretation of spectral gamma ray logging in selected boreholes. *NAFTA-GAZ*, 2016. 1. P. 3—14.
12. Log interpretation charts. Houston: Schlumberger, 2005.
13. Ларионов В.В. Радиометрия скважин. Москва: Недра, 1969. 327 с.
14. Кулик В.В., Бондаренко М.С., Дейнеко С.І. Спосіб визначення параметрів глинистості гірських порід комплексом радіоактивного каротажу. Патент України на винахід № 109230. ДП "УкрІІВ", 2015.

УДК 549.514

## КАСИТЕРИТ РУДОПРОЯВУ ЗАХІДНИЙ (ПЕРЖАНСЬКЕ РУДНЕ ПОЛЕ) ТА ПРОБЛЕМИ ЙОГО ЗБАГАЧЕННЯ

**Бондаренко С.М.<sup>1</sup>, Курило С.І.<sup>2</sup>, Сьомка В.О.<sup>1</sup>,  
Сукач В.В.<sup>1</sup>, Бельський В.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка,  
НАН України, м. Київ, Україна, sbond.igmr@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут наук про Землю, Словацька академія наук, м. Банська-Бистриця,  
Словаччина, kurylo.sergiy@gmail.com

## CASSITERITE FROM THE ZAHIDNY ORE OCCURRENCE (PERZHANSKE ORE FIELD) AND THE PROBLEM OF IT BENEFICIATION

**Bondarenko S.M.<sup>1</sup>, Kurylo S.I.<sup>2</sup>, Syomka V.O.<sup>1</sup>, Sukach V.V.<sup>1</sup>, Belsky V.M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, sbond.igmr@gmail.com

<sup>2</sup>Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences, Banska Bystrica, Slovakia,  
kurylo.sergiy@gmail.com

A greisen type of Sn-W mineralisation of the Perzhanske ore field is confined to the contact zone between the hydrothermally and metasomatically altered Perzhansky leu-

cogranites and granite porphyries. The highest concentration of cassiterite (up to 20—40 vol.%) has been documented in the greisen, feldspars and quartzite-rich metasomatites from the Zahidny ore occurrence. The gravity concentration and flotation techniques are generally used to process cassiterite. The cassiterite from the Perzhanske ore field is characterised by chemical zoning and numerous polymineral inclusions displaying zonal distribution. Polymineral inclusions significantly affect the enrichment process of cassiterite ores.

Каситерит у корінних породах Пержанського рудного поля (ПРП) є типовим акцесорним мінералом у гранітах, сієнітах та граніт-порфірах. Рудні концентрації каситериту виявлені винятково у кварцових грейзенах і польовошпатових метасоматитах, що зумовлено загальною еволюцією процесів рудоутворення та формуванням самої структури [1]. Рудні прояви з високим вмістом олов'яної мінералізації розкриті численними канавами, штреками і свердловинами на західному фланзі ПРП, у зоні контакту між Убортським масивом граніт-порфірів і пержанськими гранітами. Морфологія рудних тіл надзвичайно мінлива — пласто-, лінзо- і жилоподібна у комбінації зі штокверковим зруденінням.

На сьогодні відома низка рудопроявів з промисловим вмістом олова, а саме: Західний, Кар'єр, Гірняцький, Західнояструбецький, Східнояструбецький, Спуди. Серед них найбільше вирізняється **Західний Sn-W рудопрояв, де** пошуковими роботами було розкрито перетини з вмістом олова від 0,11 до 9,97 % [1]. Максимально високі рудні концентрації каситериту (до 20—40 %) рудопрояву Західний визначені в густо-вкраплених смугастих рудах із грейзенів [2]. У польовошпатових метасоматитах вміст каситериту може сягати 5—20 % [2].

Морфологія виділень каситериту досить різноманітна — від великих алотріоморфнозернистих агрегатів (5—8 мм) до ідіоморфних зерен та короткопризматичних і біпірамідальних кристалів розміром 0,05—0,6 мм у поперечнику. У кварцових грейзенах мінерал часто виповнює порожнини вилуговування, каверни і тріщини у вигляді системи субпаралельних прожилковоподібних скупчень, гнізд. Кристалічні агрегати каситериту часто катаклазовані й "розтягнуті". Тріщини в ньому виповнені новоутвореним кварцом і літєвими слюдами типу протолітійніт-лепідоліт, флюоритом, гідрооксидами заліза, іноді карбонатом.

Макроскопічно це переважно масивні, практично мономінеральні мікроклініти (пертозити) буро-рожевого, рожево-червоного кольору, нерівномірнотзернистої структури. Каситерит утворює короткопризматичні та неправильної форми зерна розміром 0,3—1,0 мм, які формують невеликі (2—5 см) гніздові вкраплення і скупчення.

Характерною особливістю каситериту є численні включення рудних і нерудних мінералів. Найбільший їхній вміст фіксується в центральній частині кристалів, тоді як на периферії вони поширені значно менше. Наявність великої кількості мінеральних включень зумовлює темно-буре до чорного забарвлення в зразках у денному світлі, в прозорих шліфах центральна частина має темно-коричневе забарвлення різної інтенсивності. Краї зерен практично напівпрозорі і позбавлені мінеральних включень.

Мінеральні включення в каситериті та зростки з каситеритом умовно можна розділити на чотири групи:

1. Реліктові мінеральні включення, захоплені в процесі формування грейзенів. Це акцесорні мінерали гранітів, переважно циркон; ранні породотвірні силікати та алюмосилікати, які присутні в матриці каситериту у вигляді нерозчинних часток.

2. Мінерали, кристалізація яких відбувалась у процесі грейзенізації: кварц, польові шпати, слюди (сидорофіліт), сульфіді. Ця група мінералів утворює переважно звичайні зростки з каситеритом (рис. 1, *a*), а також включення (вростки).

3. Мінерали, що є продуктами розпаду первинного каситериту: ільменіт, рутил, Fe-колумбіт, Nb-рутил. Кількість продуктів розпаду в каситериті може сягати 10—20 % (рис. 1, *b—d*).

4. Мінерали пострудних стадій, на яких відбувалось часткове переріздання рудної речовини: пірохлор, монацит, вольфраміт, гюбнеріт, W-колумбіт, штольцит, вульфеніт, неідентифіковані фази складу Ti-Nb(Ta)-Pb-W. Останні у вигляді окремих зерен (рис. 1, *e*) і тонкозернистих висипок фіксуються серед катаклазованого каситериту, слюд, а також на стінках порожнин у кварці.

Як видно з переліку мінералів-включень, значна їх кількість має підвищені магнітні властивості, тому їхній вплив на магнітні властивості рудних концентратів безсумнівний.

На сьогодні існує значна кількість визначень хімічного складу каситериту із рудоносних метасоматитів ПРП, виконаних на різних приладах і різними методами [2]. Каситерит виявився досить складним об'єктом для дослідження хімічного складу у зв'язку з наявністю в його матриці мікровключень. Практично у всіх аналізах фіксується присутність значного спектра елементів-домішок, серед яких головними є Nb, Ta, W, Fe та Ti. Останні дослідження на сучасних приладах показали, що чим локальніший аналіз, тим чистіший каситерит, що свідчить саме про механічну природу включень. За даними електронно-мікроскопічних досліджень, каситерит



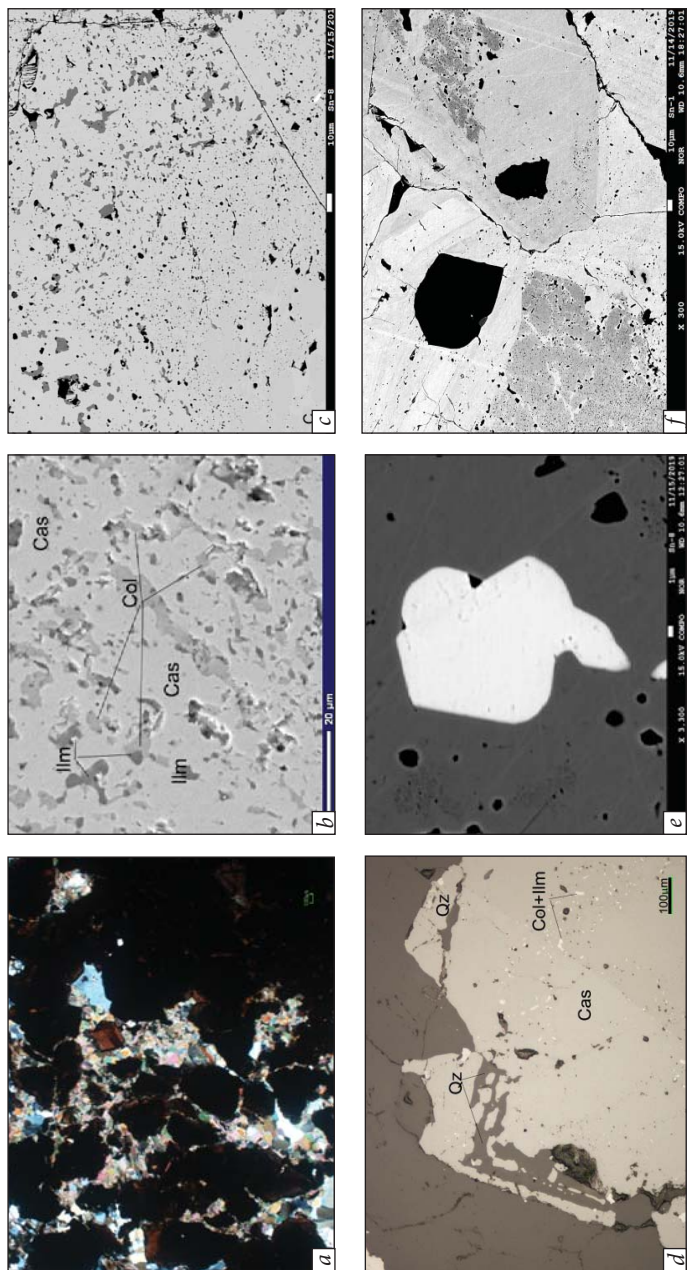


**Рис. 1.** Характер включень та зрощень різних мінералів в каситериті ПРП: *a* — проростання сидорофіліту в каситериті (чорне), прозорий шліф; *b* — Ексолуційні структури скупчення продуктів розпаду твердого розчину: ільменіт (Ilm), колумбіт (Col) у каситериті (Cas); *c* — значна насиченість мікровключеннями (темні фази); *d* — скелетні утворення кварцу (Qz) в каситериті (Cas) за наявності ільменіту (Ilm) і колумбіту (Col), аншліф, відбите світло; *e* — включення не ідентифікованого мінералу складу Ti-Nb(Ta)-Pb-W (біле); *f* — концентрично зональний кристал з плямистими зонами збагачені на Ti та Fe

має зональну будову, що проявляється у вигляді концентричних зон різної товщини, світло-сірого та сірого забарвлення на зображеннях, зроблених у режимі відбитих електронів, а також локальних неоднорідних плямах темно-сірого забарвлення (рис. 1, ф). Концентрична зональність зумовлена різним вмістом елементів-домішок, що змінюється у незначних межах. Найхарактернішою домішкою є  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (0,05—0,6 ваг. %, локально до 1,4 ваг. %), що переважає над  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (<0,25 ваг.%;  $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{Nb}) < 0,22$ ). Вміст  $\text{WO}_3$  досить низький (<0,3 ваг. %), однак локально може сягати до 1,5 ваг. %. Вміст  $\text{FeO}$  та  $\text{TiO}_2$  незначний, менше 0,55 та 0,45 ваг. % відповідно. Варто відмітити, що ділянки світлішого забарвлення, що мають меншу кількість мінеральних включень, більше збагачені на елементи-домішки, тоді як зони, насичені включеннями, навпаки, збіднені. Це підтверджує припущення, що полімінеральні включення Ta-Nb-Fe-Ti оксидів виділились зі структури первинно багатого на елементи-домішки каситериту.

Зони у вигляді темно-сірих неоднорідних плям характеризуються вищим вмістом  $\text{TiO}_2$  (1,8—2,8 ваг. %) та  $\text{FeO}$  (1—1,5 ваг. %) і пов'язані з пізнішою рекристалізацією.

У процесі технологічного збагачення каситеритових руд електромагнітною сепарацією виявлено підвищену магнітну здатність каситериту з багатих руд грейзенів і польовошпатових метасоматитів, що нехарактерно для цього мінералу [2]. До того ж основна частина каситериту потрапляла до першої електромагнітної фракції, значно менша частина — до другої, а незначна решта — до важкої електромагнітної і неелектромагнітної фракцій. Результати досліджень за допомогою оптичних та електронно-мікроскопічних методів показали, що особливості такої поведінки каситериту рудоносних метасоматитів ПРП під час магнітної сепарації зумовлені саме наявністю значної кількості зрощень із іншими мінералами та наявністю полігенних включень у його матриці, що має вплив на його магнітні, адсорбційні і флотаційні властивості. У зв'язку з цим, доречно згадати дотепний вислів видатного англійського геохіміка Д.М. Шоу, що "мінерал — структурне сито елементів, і це сито брудне" [3].

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Кондратенко П.А., Костенко М.М. Оловоносність Пержанського рудного поля. Мінеральні ресурси України. 2015. № 2. С. 7—11.
2. Нечаев С.В., Бучинская К.М., Семка В.А. Типоморфные особенности касситерита и некоторые вопросы генезиса редкометалльного оруденения северо-западного района Украинского щита. Минерал. журн. 1985. 7, № 2. С. 47—61.
3. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Ленинград: Недра, 1969. 208 с.

## **АНАТОМІЯ КРИСТАЛІВ ЦИРКОНУ ІЗ КРИСТАЛІЧНИХ ПОРІД НОВОУКРАЇНСЬКОГО МАСИВУ**

***Висоцький О.Б., Гулько В.В., Ковтун О.В., Степанюк Л.М.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, alek.vysotsky@gmail.com

## **ANATOMY OF ZIRCON CRYSTALS FROM CRYSTALLINE ROCKS OF THE NOVOUKRAINIAN MASSIVE**

***Vysotsky O.B., Gulko V.V., Kovtun O.V., Stepanyuk L.M.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS  
of Ukraine, Kyiv, Ukraine, alek.vysotsky@gmail.com

The anatomy of zircon crystals from the crystalline rocks of the Novoukrainian Massif was studied. Unaltered gabroids (first magmatic phase) contain homogeneous needle-shaped crystals, which is evidence of mantle origin. Granitoids (of both the second and third magmatic phases) contain complex crystals formed by heterogeneous cores of substrate rocks. The presence of heterogeneous cores is evidence of the formation of granitoids at the expense of crustal matter.

Новоукраїнський масив розташований у південній частині Інгулецького мегаблоку Українського щита. За внутрішньою будовою масив є гетерогенним, поліфазним утворенням, складений широкою гамою гранітоїдів: біотитові, гранат-біотитові, гіперстен-гранат-біотитові порфіровидні, трахітоїдні граніти, граносієніти і кварцеві сієніти. Помітно меншу роль відіграють середні та основні породи монцонітового ряду: кварцові монцоніти, монцоніти, монцодіорити, габромонцоніти, діорити, норити та габронорити. За геологічними спостереженнями серед порід масиву було виділено утворення трьох магматичних фаз. До першої належать породи основного складу — габро, норити, габронорити, габромонцоніти, які у вигляді ксенолітів трапляються серед порфіровидних гранітів. Друга магматична фаза представлена гранат-біотитовими, біотит-гранатовими та гіперстен-гранат-біотитовими порфіровидними (головним чином, трахітоїдними) гранітами, найбільше поширеними в складі масиву, зрідка трапляються кварцові монцоніти. Між названими відмінами порід переходить поступові, без інтрузивних контактів. В третю фазу сформувались біотитові, гранат-біотитові середньо-, рівномірнозернисті, зрідка порфіроподібні сублужні, переважно лейкократові граніти, квар-

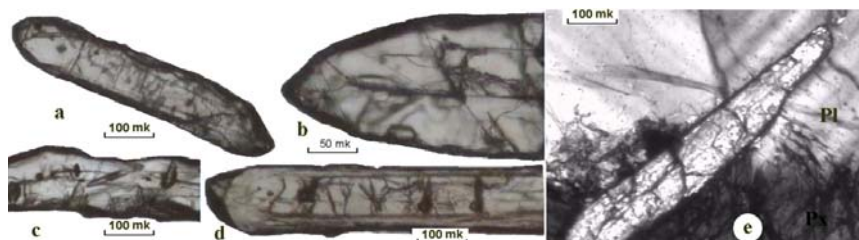


**Рис. 1.** Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із габро-монзоніту, пр. Пл-4 та Пл-2, р. Плетений Ташлик: а—d — штучний шліф, е — включення кристалу циркону в габро-монзоніті (Pl — плагіоклаз, Px — клінопіроксен) петрографічний шліф. Поляризаційний мікроскоп, за одного ніколя

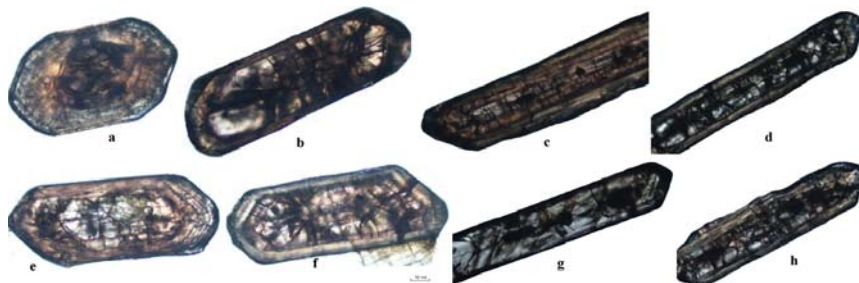


**Рис. 2.** Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із ксеноліту крупнозернистого граніту, пр. Во-2а, Войновський кар'єр, поляризаційний мікроскоп, за одного ніколя



**Рис. 3.** Мікрофотографії зрізів кристалів циркону із трахітоїдного граніту Новоукраїнського масиву, Войновський кар'єр, пр. Во-1, поляризаційний мікроскоп, за одного ніколя

**Рис. 4.** Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із трахітоїдного граніту, пр. К-3, Капустянський кар'єр, поляризаційний мікроскоп, ніколи схрещені

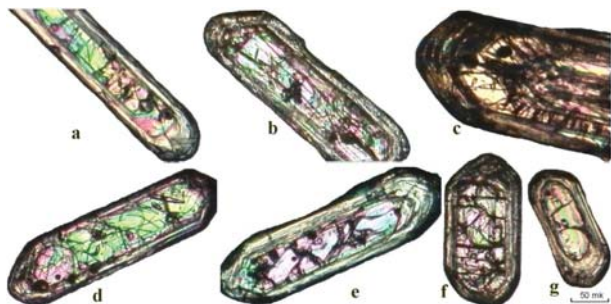
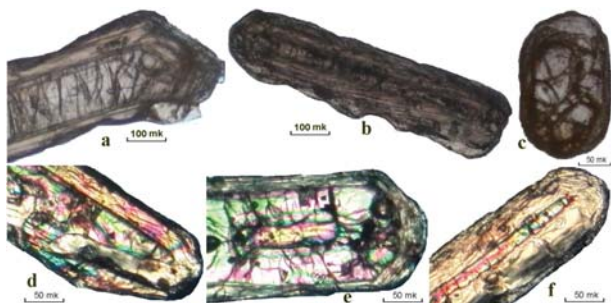


**Рис. 5.** Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із жильного тіла сублужного гранат-біотитового порфіроподібного граніту, проба К-2, Капустянський кар'єр, поляризаційний мікроскоп; а—с — за одного ніколя, d—f — ніколи схрещені



цові сієніти, пегматити та апліто-пегматоїдні граніти. Вони складають переважно малопотужні жили, що розтинають трахітоїдні граніти [1]. Незмінні габроїди містять голкоподібні однорідні (без рекристалізаційних наростань і реліктів давнішого циркону) кристали (рис. 1), що, на наше переконання, є доказом їх кристалізації із магми мантійного джерела.

Кристали циркону із ксенолітоподібних тіл монцонітоїдів та із вмісних трахітоїдних гранітів, характеризуються складною будовою; на різнорідні ядра циркону порід субстрату нарастають оболонки (рис. 2—4), що найвірогідніше кристалізувались у процесі ультраметаморфічного перетворення суперкрystalних порід інгуло-інгулецької серії.

Жильні тіла гранітоїдів (третя магматична фаза), наприклад сублужний порфіровидний граніт (проба К-2), вміщує циркон, подібний до циркону із трахітоїдного граніту (проба К-3), який розсічений цією жилою. Основна відмінність між ними полягає в тому, що в кристалах циркону із жильного граніту частіше трапляються ядра з нечіткими, ніби розмитими контурами, з ознаками розчинення та (або) заміщення (рис. 5, b), до тінювих (рис. 5, d, f).



Значно більше розчинення циркону ядер жильного граніту, порівняно з цирконами із вмісних трахітоїдних гранітів (проба К-3), мабуть зумовлено тривалішим перебуванням цього циркону в розплаві, збагаченому лугами і, вірогідно, флюїдами.

Отже, габроїди є продуктом кристалізації глибинної (мантійної) магми. Гранітоїди сформувались у результаті ультраметаморфічної переробки корового субстрату — суперкрудальних порід інгуло-інгулецької серії.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Степанюк Л.М., Андрієнко О.М., Довбуш Т.І., Бондаренко В.К. Кристалогенез і вік циркону та монацитів у породах Новоукраїнського масиву. *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. 2004. №1. С. 64—72.

УДК 553.63(477)

### **УЧАСТЬ ГЛИБИННИХ ФЛЮЇДНИХ ПОТОКІВ У ФОРМУВАННІ РОДОВИЩ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА (ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ)**

***Возняк Д.К.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, dkvoznnyak@ukr.net

### **PARTICIPATION OF DEEP FLUID FLOWS IN THE FORMATION OF DEPOSITS OF THE UKRAINIAN SHIELD (EXAMPLE ASPECTS)**

***Voznyak D.K.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, dkvoznnyak@ukr.net

Fluids in inclusions store information about the conditions of mineral crystallization and the formation of geological objects. In the Proterozoic, a specific mineral formation associated with CO<sub>2</sub> fluid flows, characterized by high PT-parameters, appeared on the Ukrainian Shield. It captured the following objects: Polokhivka petalite deposit (Ingul megablock), Volynsk pegmatite field (Volyn megablock), Azov Zr-REE deposit, Dibrova U-Th-REE ore show (Pryazovsky megablock) and Mayske gold deposit (Golovanov seam zone).

Флюїди є важливою складовою середовища мінералоутворення. Вони зберігаються в мінералах у вигляді включень і є джерелом різноманітної

та великої за обсягом достовірної інформації про умови формування геологічних об'єктів. На Українському щиті високотермобаричні потоки  $\text{CO}_2$ -флюїду в протерозой сформували специфічне мінералоутворення. Воно проявилось на Волинському пегматитовому полі (Волинський мегаблок), літєвих пегматитах західної частини Інгульського мегаблоку, Азовському Zr-REE родовищі (Приазовський мегаблок), U-Th-REE рудопрояві Діброва (Приазовський мегаблок), Майському родовищі золота (Голованівська шовна зона). Потоки  $\text{CO}_2$ -флюїду проявились після формування магматичних масивів, з якими пов'язано утворення цих об'єктів. Виявлення прикладних аспектів у їхньому генезисі складає основу даної роботи.

**Волинське пегматитове поле.** У гранітах воно простягається з півдня на північ смугою довжиною близько 22 км і шириною 0,3—1,5 км поблизу контакту з Волинським масивом габро-лабрадоритів. Продуктивність камерних пегматитів у смузі різна. В північній околиці поля (с. Краївщина, Вікторинка, Писарівка) вони мають невисоку продуктивність. Вона зумовлена надходженням наприкінці формування пегматитових тіл високотемпературних потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду, котрі знизили якість кристалосировини. Прояви цих потоків у пегматитах фіксуються "розкуйовдженими" включеннями й стільникоподібним кварцом [1].

Ще на ранніх етапах формування пегматитів центральних ділянок поля супроводжувалось надходженням  $\text{CO}_2$ -флюїду, що змішувався з продуктами дегазації магми кислого складу. Потоки  $\text{CO}_2$ -флюїду наприкінці становлення цих пегматитів мали невисокі *PT*-параметри (23—32 МПа). Виявилось, що кристалізація мінералів у камерах вільного росту була тривалою [2].

**Прикладне значення.** Стільникоподібний кварц і "розкуйовджені" включення в кварці вказують на невисоку продуктивність пегматитів.

**Літєві пегматити західної частини Інгульського мегаблоку.** Магматичний кварц-сподуменовий пегматит літєвих пегматитів під впливом потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду зазнав метасоматичного заміщення дрібнозернистою кварц-альбіт-петалітовою породою. Таким способом сформувались петалітове Полохівське родовище, петалітова порода сподумен-петалітових родовищ Надія і Станкуватське. *PT*-умови такого заміщення близькі до умов нонваріантної точки (680 °C і 410 МПа) системи петаліт + сподумен +  $\beta$ -сподумен [3]. Надходження  $\text{CO}_2$ -флюїду відбувалося по зонах тріщинуватості глибинних розломів, котрі розсікали пластоподібні тіла кварц-сподуменових пегматитів. У кварці іноді трапляються також включення з "шашпочною", що вказують на короткотривалу участь високотермобаричних потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду у формуванні літєвих пегматитів регіону.

*Прикладне значення.* Дрібнозерниста кварц-альбіт-петалітова порода — продукт метасоматичного заміщення первісного кварц-сподуменового пегматиту під впливом високотермобаричних потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду.

**Азовське Zr-REE родовище.** Основним мінералом-концентратором REE на родовищі є магматичний бритоліт, який під впливом  $\text{CO}_2$ -флюїду зазнав метасоматичного заміщення з утворенням переважно карбонатів REE.  $\text{CO}_2$ -флюїд надходив у породи родовища по системі тріщин. Іноді PT-параметри  $\text{CO}_2$ -флюїду перевищували умови кристалізації циркону, одного з найбільш ранніх мінералів сієнітового масиву.

*Прикладне значення.* Руда, представлена здебільшого карбонатами REE, утворилась унаслідок метасоматичного заміщення бритоліту, первісного мінералу-концентратора REE на родовищі, під впливом  $\text{CO}_2$ -флюїду.

**U-Th-REE рудопрояв Діброва** вирізняється складними умовами утворення [4]. Рудопрояв сформувався під впливом потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду, що пульсацийно надходили в зону тріщинуватості Девладівського глибинного розлому, нагріваючи водний розчин, який циркулював у ньому. Виділено три знакові етапи формування. Перший — утворення вторинних кварцитів, PT-параметри якого становили  $\geq(400\text{—}420)^\circ\text{C}$  і  $\geq(229\text{—}240)$  МПа за участі  $\text{CO}_2$ -флюїду густиною  $0,82\text{—}0,87\text{ г/см}^3$ . Другий — короткотривалий прояв високотермобаричного потоку  $\text{CO}_2$ -флюїду густиною  $1,0\text{ г/см}^3$  й орієнтовно температурою  $\geq(1000\text{—}1100)^\circ\text{C}$  і тиском  $\geq(720\text{—}760)$  МПа. Третій — тривале існування гетерогенної системи водного розчину й  $\text{CO}_2$ -флюїду густиною  $0,79\text{—}0,81\text{ г/см}^3$ , PT-параметри якої становлять  $230\text{—}245^\circ\text{C}$  і  $110\text{ МПа}$  і менше. У цій гетерогенній гідротермальній системі кристалізувалося REE-U-Th зруденіння.

*Прикладне значення.* Вторинні включення гетерогенної системи водний розчин і  $\text{CO}_2$ -флюїд у кварці рудопрояву — позитивна ознака REE-U-Th зруденіння в породі.

**Майське родовище золота.** Особливості родовища: а) поширення золота на родовищі є вкрай нерівномірним; б) ділянки породи, що містять золото, мають підвищений вмістом  $\text{CO}_2$ -флюїду. Воно сформувалось за участі потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду [5], густина яких становить  $0,67\text{—}1,07\text{ г/см}^3$ . Канали-провідники потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду на родовищі трасуються кварц-біотитовими метасоматитами. Іноді в кварці трапляються розтріскані включення самородного золота, максимальні PT-параметри консервації яких  $\geq 1112^\circ\text{C}$  і  $\geq 820\text{ МПа}$ . У кварці трапляються включення з "шапочною" золота, що утворюються за участю потоків  $\text{CO}_2$ -флюїду, які характеризуються найвищими PT-параметрами. Такі



флюїди проявились наприкінці формування родовища. Вони переконливо вказують, що  $\text{CO}_2$ -флюїд є продуктом дегазації магматичного осередку основного або/і ультраосновного складу й не мають відношення до умов регіонального метаморфізму. Давно обґрунтовано, що мінералоутворювальна система гідротермальних родовищ золота є гетерогенною і представлена водним розчином і  $\text{CO}_2$ -флюїдом [6].

*Прикладне значення.*  $\text{CO}_2$ -флюїди, що брали участь у формуванні Майського родовища золота, відповідають продуктам дегазації магми основного або/і ультраосновного складу.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Черныш Д.С. О генезисе сотовидного кварца. *Кварц. Кремнезём. Материалы междунар. семинара*. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 70—72.
2. Возняк Д.К., Степанюк Л.М., Довбуш Т.І., Вишневський О.А. Вік та тривалість росту кристалів в камерах Волинських пегматитів (Український щит). *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 4. С. 25—42.
3. London D. Experimental phase equilibria in the system  $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ : petrogenetic grid for Lithium-rich pegmatites. *Amer. Miner.* 1984. 69. Р. 995—1004.
4. Бельський В. Умови формування REE-U-Th родовища Діброва (Український щит) за результатами дослідження включень  $\text{CO}_2$  гомогенного походження. *Мінер. зб.* 2012. № 62, вип. 2. С. 269—273.
5. Возняк Д.К., Бондаренко С.М., Сьомка В.О. Прояви високотермобаричних потоків  $\text{CO}_2$  при формуванні Майського родовища золота. *Допов. НАН України*. 2000. № 7. С. 131—134.
6. Ляхов Ю.В., Павлунь Н.Н., Пизнюр А.В., Попивняк І.В. Термобарогеохимия золота. Львов, 1995. 280 с.

УДК 552.5+551.7.022.4/734.5 (477.74)

### ЛІТОЛОГО-МІНЕРАЛОГІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ РОЗВИТКУ ПЕРСПЕКТИВНИХ ОБ'ЄКТІВ У ВІДКЛАДАХ СЕРЕДНЬОГО ДЕВОНУ ЖОВТОЯРСЬКО-ТУЗЛІВСЬКОЇ ДІЛЯНКИ ПЕРЕДДОБРУДЗЬКОГО ПРОГИНУ

**Гнідець В.П., Григорчук К.Г., Кошіль Л.Б., Яковенко М.Б.**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна,  
vgnidets53@gmail.com, kosagri@ukr.net, koshillesia@gmail.com,  
myroslavakoshil@ukr.net

# LITHOLOGICAL AND MINERALOGICAL PREREQUISITES OF THE DEVELOPMENT OF PROSPECTIVE OBJECTS IN THE MIDDLE DEVONIAN DEPOSITS OF THE ZHOVTOYARSKA-TUZLIVSKA AREA OF THE PREDDOBROGEAN DEPRESSION

*Hnidec V.P., Hrihorchuk K.G., Koshil L.B., Yakovenko M.B.*

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals  
of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

A lithophysical model of the Middle Devonian deposits was built and a forecast of the development of various types of hydrocarbon traps was made. The displacement of the vault of traps from well Zhovtoyarska-1 to well Zhovtoyarska-2 has been established. On the eastern centricline of the structure, the development of catagenetically shielded traps is predicted, which is caused by mineral compaction of rocks. First of all, it is characteristic of horizons e-2, e-5 — g-3. Traps associated with wedging of pore reservoirs also tend mainly to the eastern centricline of the structure and are fixed in horizons e-1, e-3 and e-4. Based on the above, the possibility of the formation of hydrocarbon accumulations is predicted in the development areas of the selected traps.

На Жовтоярському родовищі поклад нафти виявлено у відкладах верхнього девону. З огляду на те, що продуктивність Саратовського родовища пов'язана з нашаруваннями середнього девону, і на Жовтоярській структурі інтерес становлять відклади цього віку. Характер поширення порід-колекторів у відкладах середнього девону описано у роботі [1]. У цьому випадку розглянуто деякі їхні літологічні та мінералогічні особливості з метою визначення якості колекторів, локалізації пасток різного типу.

У відкладах середнього девону Жовтоярсько-Тузлівської ділянки виділено [1] дев'ять продуктивних горизонтів (g-1—g-4, e-1—e-5). У зв'язку з незначним відбором керну, останні слабо охоплені літолого-петрографічними дослідженнями. Такі дані отримані лише по окремих продуктивних горизонтах (ПГ) Жовтоярської площі (e-1—e-3, g-1—g-3). У ПГ e-1 (св. Жовтоярська-2) виділено [1] три пачки тріщинних колекторів в інтервалах 3790—3801, 3829—3845, 3867—3879 м. З першої пачки досліджено мергель (гл. 3791 м) глинистий сильно тріщинуватий. Тріщини прямолінійні, звивисті, сутуроподібні з роздувами, виповнені бітумами, ангідритом, глинистою речовиною з піритом (пористість 3,65 %, тріщинна проникність  $0,11 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>). Друга пачка представлена доломітами (гл. 3836,5; 3843,3 м) від мікро- до середньозернистих з численними різноспрямованими сутуроподібними

мікротріщинами, які заліковані темно-бурими бітумами. Середньозернисті відміни характеризуються розвитком міжзернових пор з бітумами. Ділянками спостерігається нерівномірна сульфатизація (пористість породи — 3,57 %, тріщинна проникність —  $0,17 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>).

У ПГ е-1 (св. Жовтоярська-1) в інтервалах 3714—3719, 3741—3749 м прогнозується [1] розвиток порових колекторів, які представлені вапняками мікрозернистими згусткової текстури з плямуватою ангідритизацією (до 25 %) (пористість 1,42 %; проникність  $0,06 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>).

У св. Жовтоярська-1 (ПГ е-2) порові колектори виділені в інтервалах 3620—3630 та 3648—3662 м. Породи представлені вапняком мікрозернистим з плямуватою ангідритизацією (до 30—40 %), основна маса просякнута бурими бітумами (гл. 3630 м) та вапняком середньо-дрібнозернистим з ділянками ангідритизації та доломітизації (гл. 3648 м). Пористість досягає значень 4,64 % (гл. 3628,3 м), а в породах оточуючого не перевищує 0,23—0,52 % (гл. 3633,5 м).

У св. Жовтоярська-2 у флюїдотриві (інт. 3620—3696 м) в інт. 3675—3681 м прогнозується пачка порових колекторів, яка складена доломітами: мікрозернистим згустковим з численними порами ( $0,02 \times 0,05$  мм, гл. 3674 м) та різнозернистим, у якому міжзерновий простір частково або повністю виповнений ангідритом, кальцитом та жовто-бурими бітумами (гл. 3676,1 м). Пористість в останньому випадку становить 0,54 %, проникність —  $0,1 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>.

Подібні утворення (порові колектори — інт. 3530—3537 м у флюїдотриві) фіксуються і у св. 1 (ПГ е-3). Вони представлені вапняком (інт. 3534—3541 м) дрібно-середньозернистим з інтенсивним розвитком буро-коричневих бітумів (пористість — 0,2—0,45 %, проникність —  $0,04—0,1 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>).

Порові колектори досить детально схарактеризовані по продуктивним горизонтам (g-1, g-3, g-4) живетського ярусу (св. 2). Породи ПГ g-1 складені вапняком мікрозернистим нерівномірно пігментованим бітумами з сутуроподібними мікротріщинками, виповненими темно-бурими бітумами (гл. 3394 м) та вапняком мікрозернистим слабоперекристалізованим нерівномірно сульфатизованим. Текстура грудкувата, а у ділянках розвитку ангідриту мозаїчна. Спостерігаються фрагменти остракод. Основна маса нерівномірно насичена бітумами, які виповнюють і волосоподібні тріщинки. У ділянках тріщинуватості розвинені ромбоєдри доломіту (гл. 3396 м). За даними ГДС, пористість порід в інтервалі 3392—3396 м становить 9,0—10,0 %.

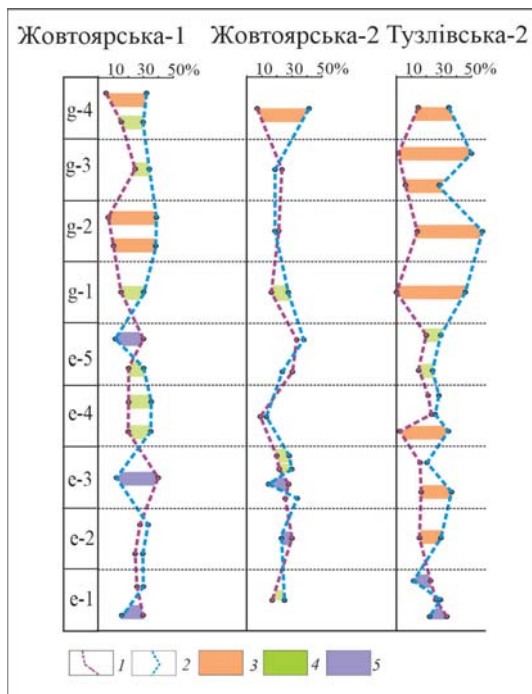


**Рис. 1.** Характер поширення доломітизованих та ангідритизованих вапняків у карбонатних пачках. Вміст: 1 — ангідритизованих вапняків, 2 — доломітизованих вапняків; якість колекторів: 3 — висока, 4 — середня, 5 — низька

У ПГ g-3 порода з пачки порових колекторів представлена вапняком мікрозернистим уламковим. Деякі уламки овальної форми оконтурені бітумами та зцементовані дрібно-середньозернистим кальцитом. Основна маса нерівномірно насичена бітумами. Пірит (до 1,5 %) спостерігається у тонкорозсіяній формі та у вигляді стяжінь (до 0,3 мм, гл. 3343 м). За даними ГДС, пористість порід в інтервалі 3341—3343 м становить 13,2—17,4 %.

Порові колектори ПГ g-4 представлені чотирма літотипами. Перший — це вапняк органогенно-детритовий слабосульфатизований з плямуватою перекристалізацією. Вміст органогенного детриту (хіоліти, брахіоподи) становить близько 60 % (інт. 3302—3310 м). Пористість складає 8,6 %, проникність —  $0,04 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>. Другий — вапняк мікрозернистий згустковий із поодинокими фауністичними залишками. Спостерігаються мікротріщини (до 0,1 мм), виповнені кальцитом, глинистою речовиною. Вміст мікростяжінь піриту досягає 1 % (інт. 3310—3318 м). Пористість породи становить (гл. 3314 м) 13,2 %, про-

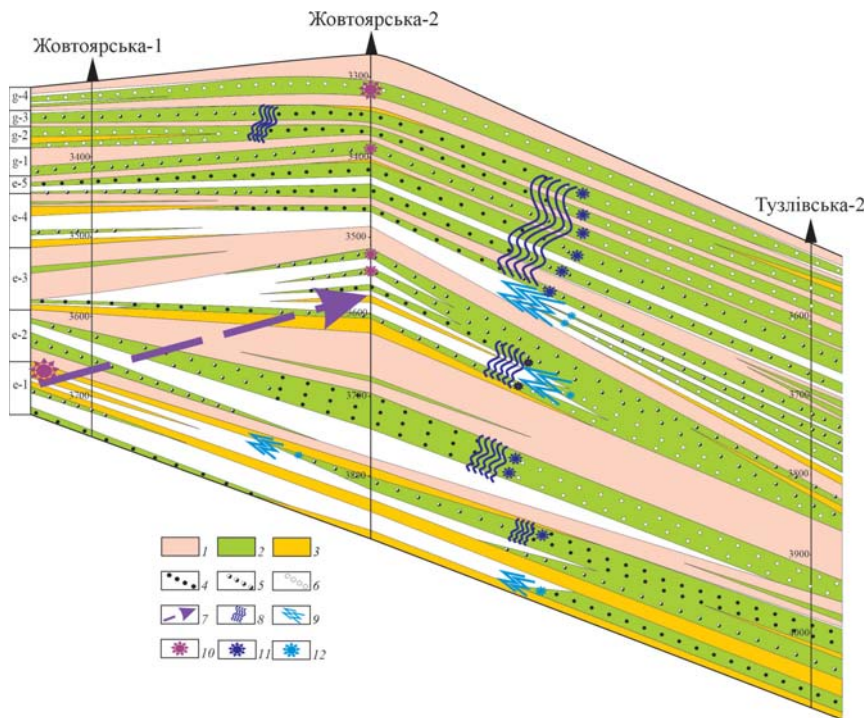


**Рис. 2.** Літофізична будова відкладів середнього девону та локалізація пасток ВВ: 1 — флюїдоупори; колектори: 2 — порові, 3 — тріщинні; якість колекторів: 4 — низька, 5 — середня, 6 — висока; 7 — зміщення склепіння пасток; літогенетичні пастки: 8 — катагенетичного екранування, 9 — виклинювання горизонтів колекторів; ймовірні скупчення ВВ у пастках: 10 — антиклінальних, 11 — катагенетичного екранування, 12 — виклинювання

никність —  $0,15 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>. Третій — вапняк мікрозернистий сильно-доломітизований нещільної упаковки. Міжзерновий простір насичений бурими бітумами (гл. 3326 м). Четвертий — доломіт дрібнозернистий вапняковистий сульфатизований. Основна маса складена ромбоедрами доломіту (0,1 мм). Ділянками спостерігаються включення кальциту, лінзи, прожилки та плями ангідриту. Міжзерновий простір виповнений глинисто-бітумінозною речовиною (гл. 3327 м).

Наведені матеріали підтверджують аргументованість виділених нами інтервалів розвитку різного типу порід-колекторів. Утім, для прогнозу їхньої якості цих прямих даних явно недостатньо. Тому було

досліджено вміст доломітових та ангідритових відмін у карбонатних пачках, що, враховуючи результати петрографічних досліджень, інтерпретується як ступінь сульфатизації та доломітизації вапняків. Діаметрально протилежний вплив цих процесів на фільтраційно-ємнісні параметри (ФЄВ) порід дає змогу оцінити якість порід-колекторів.

Загалом якісніші породи-колектори тяжіють до району св. Тузлівська-2 (рис. 1). ПГ е-1 характеризується розвитком доволі інтенсивно ангідритизованих вапняків, що зумовило переважання уздовж усього профілю колекторів із невисокими петрофізичними параметрами. У ПГ е-2, е-3 та е-4 прогнозується погіршення ФЄВ порід в напрямі від св. Тузлівська-2 до св. Жовтоярські-2 та 1. У горизонті е-5 колекторські властивості в цілому є невисокими. У ПГ g-1 та g-3 у св. Тузлівська-2 спостерігаються найкращі колектори, якість яких погіршується у свердловинах Жовтоярської структури. Для ПГ g-2 прогнозується зниження петрофізичних параметрів порід у напрямі св. Жовтоярська-2 (як з боку св. 1, так і св. Тузлівська-2). У горизонті g-4 очікується розвиток доволі якісних природних колекторів.

На основі виконаних досліджень побудована літофізична модель середньодевонських відкладів та здійснено прогноз розвитку пасток ВВ різного типу (рис. 2). З'ясовано зміщення склепінь пасток. Так, для ПГ е-1 та е-2 останнє розміщене у районі св. Жовтоярська-1, а по горизонтах е-5—g-4 склепінні пастки тяжіють до св. Жовтоярська-2.

На східній центрикліналі структури прогнозується розвиток катагенетично екранованих пасток, що спричинено ангідритизацією вапняків і зменшенням їх фільтраційно-ємнісних параметрів. Насамперед, це горизонти е-2, е-5—g-3. Пастки, пов'язані з виклинюванням порових колекторів, також тяжіють головно до східної центрикліналі структури і фіксуються у ПГ е-1, е-3 та е-4. У ділянках розвитку цих пасток прогнозується можливість утворення вуглеводневих скупчень.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Григорчук К.Г., Гнідець В.П., Кошіль Л.Б., Яковенко М.Б. Літологічна та літофізична будова середньодевонських відкладів Жовтоярсько-Тузлівської ділянки Переддобрудзького прогину. *Від мінералогії і геогазифікації до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття (MinGeoIntegration XXI)*: 36. пр. Всеукр. конф. Київ, 2022. С. 85–89.

## **ТИПОМОРФНІ ОСОБЛИВОСТІ НЕРУДНИХ МІНЕРАЛІВ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ОЛІГОЦЕНУ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ**

***Занкович Г.О.<sup>1</sup>, Наумко І.М.<sup>1</sup>, Вовк О.П.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України м. Львів, Україна,  
zankovuch@gmail.com, naumko@ukr.net

<sup>2</sup>Волинський національний університет, м. Луцьк, Україна,  
marketingbbukr@gmail.com

## **TYPOMORPHIC FEATURES OF NON-ORE MINERALS OF VEINLET-IMPREGNATED MINERALIZATION IN OLIGOCENE DEPOSITS OF THE KROSNO ZONE OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS**

***Zankovych H. O.<sup>1</sup>, Naumko I. M.<sup>1</sup>, Vovk O. P.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals  
of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine

Hydrocarbon-fluidological, chemical, isotopic-geochemical, crystal-morphological typomorphic features of veinlet-impregnated mineralization in flysch deposits of the Oligocene of the Krosno suite of the Ukrainian Carpathians (area of the new Beskydy railway tunnel) were characterized according to complex mineralogical-geochemical research of non-ore minerals (calcite, "marmarosh diamonds"). This contributes to supplementing the system of search criteria for hydrocarbon deposits with an additional indicator of natural hydrocarbon saturation of bowels, substantiated by mineralo-fluidological and isotopic-geochemical data.

Типоморфізм мінералів як "сукупність ознак мінералів і мінеральних асоціацій, за якими можна судити про процеси й умови мінералоутворення" [1], — це їхня здатність фіксувати умови середовища мінералоутворення (перетворення), які відображено в утворенні певних мінералів, їхніх асоціацій і/або в індивідуальних особливостях мінералів [2, 3]. Типоморфні ознаки мінералів складають підставу для теоретичних узагальнень і практичних висновків стосовно розташування, характеру і пошуків покладів корисних копалин різного генетичного типу.

З таких міркувань ми підійшли до оцінки типоморфних особливостей нерудних мінералів (кальцит, "мармароські діаманти") прожилко-



во-вкрапленої мінералізації у відкладах флішу кросненської світи Українських Карпат, розкритих новим Бескидським залізничним тунелем, другим за довжиною в Україні, який пройшов під Верховинським Вододільним хребтом [4]. Це дало можливість дослідити ще одну з перспективних нафтогазоносних ділянок флішової формації у межах Кросненської структурно-фаціальної одиниці.

Геологічний розріз тунелю представлено товстори́тмічним піскуватим флішем нижньокросненської підсвіти кросненської світи олігоцену [5], зокрема породами трикомпонентної флішової товщі: пісковиками, алевролітами, аргілітами, спорадично вапняками [6], з кутами падіння пластів 65—80°.

Нерудні мінерали прожилково-вкрапленої мінералізації, приуроченої до двох великих зон тріщинуватості за розрізом тунелю, — це кальцит і кварц типу "мармароських діамантів". Вони утворюють жили і прожилки, як мономінерального (власне карбонатні (кальцитові) або кварцові), так і полімінерального (карбонат-кварцові або кварц-карбонатні і сульфідно-кварц-кальцитові) типу, формуючи парагенезис кальцит — кварц типу "мармароських діамантів" — сульфіди [7].

До характерних типоморфних ознак нерудних мінералів прожилково-вкрапленої мінералізації віднесено: вуглеводнево-флюїдологічні (наявність вуглеводнів у включеннях флюїдів), хімічні (хімічний склад), ізотопно-геохімічні (ізотопний склад Карбону, Оксигену, Стронцію кальциту), кристаломорфологічні.

**Флюїдні включення вуглеводнів.** Кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації містить флюїдні включення вуглеводнів. За даними маспектрометричного хімічного аналізу визначено, що вони — метанові (99,0 об. %) з домішкою етану і пропану (1,0 об. %) [8, 9].

У "мармароських діамантах" визначено численні флюїдні включення вуглеводнів. За даними хімічної маспектрометрії, склад і співвідношення летких сполук у них характеризується наявністю вуглеводнів, переважно метану і його перших гомологів, зокрема, в усіх зразках різко домінує метан (87,6—97,3 об. %). У зразку NBT-1 присутні гомологи метану — етан і пропан (до 2,9 об. %), у зразку NBT-7 аж до бутану зі слідами більш важких вуглеводнів, вірогідно, метанового ряду (12,4 об. %). Висока вагова концентрація вуглеводневих компонентів (до  $392,236 \times 10^{-6}$  г/г проби) визначає можливості перенесення вуглеводневмісним флюїдом мінеральних речовин (і вуглеводнів) та кристалізації з нього парагенезисів з "мармароськими діамантами". Також флюїдні вклю-



чення в "мармароських діамантах" флуоресціюють в різних кольорах залежно від фазового складу, агрегатного стану й, імовірно, компонентного складу вуглеводнів, що найчіткіше проявлено в оперативно відібраних кристалах, на відміну від кристалів із звичайних природних відслонень, які слабо реагують на УФ-випромінювання [10].

Наведені дані свідчать про вуглеводневу спрямованість висхідних мігрувальних палеофлюїдів.

**Хімічний склад.** Кальцит молочного, напівпрозорого кольору формує жили, прожилки, вкраплення, посипки на кварці, друзи. Містить значні домішки магнію, марганцю та заліза як підставу присутності в ньому родохрозит-магnezит-сидеритової складової. Кварц типу "мармароських діамантів" трапляється у вигляді зростків і добре огранених кристалів, прозорого, жовтого, бурого, чорного, зеленого забарвлення, яке залежить від вмісту включень у ньому. Домішок у мінералі виявити не вдалося.

**Ізотопний склад Карбону, Оксигену, Стронцію кальциту.** Доведено глибинний характер і корове джерело висхідних флюїдних потоків та інтенсифікацію вертикально-міграційних явищ у ході заліковування тріщин мінеральною речовиною й можливому формуванні покладів вуглеводнів. Дані з ізотопного складу Карбону, Оксигену і Стронцію кальциту свідчать про корове походження кальцитоутворювальних флюїдів, позаяк значення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  корелюють з даними про взаємодію глибинних флюїдів і легких сполук з мінералів і закритих пор вмісних порід та хід ізотопно-обмінних реакцій у флюїдному середовищі, а співвідношення  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,70864—0,71030) [8] співпадають із значеннями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  нафти з родовищ Передкарпаття (0,7084—0,7109). Це підтверджує наші і літературні дані про спряженість процесів вторинного накладеного прожилкового мінералогенезу та формування покладів вуглеводнів у Карпатському регіоні.

**Кристаломорфологія.** Обрис кристалів "мармароських діамантів" ізометричний або короткостовпчастий, значно рідше — стовпчастий. Усі індивіди двоголові. Габітус кристалів призматично-ромбоєдричний. Виділяють кілька типів кристалів за габітусом: псевдокубічний, гексагонально-дипірамідальний, гексагонально-призматичний (короткопризматичний і призматичний), тригонально-призматичний (короткопризматичний і призматичний) [11, 12]. Загалом досліджені кристали мають типовий для "мармароських діамантів" короткопризматичний габітус. Усі індивіди — двоголові, з розмірами від 6 до 15 мм уздовж головної

кристалографічної осі  $L_3$ . На кристалах наявні грані гексагональної призми  $m \{10\bar{1}0\}$  і ромбоєдрів  $r \{10\bar{1}1\}$  і  $z \{01\bar{1}1\}$ . Розвиток цих граней зумовлює габітус кристалів. Інших простих форм не виявлено. Кристали інколи дещо сплюснені в місці прилипання до породи від якої їх часом складно відірвати, прозорі, з блискучими поверхнями граней і штрихуванням. Розмір зерен переважно в межах 0,4—0,8 мм. Поодинокі кристали сягають 25 мм і більше. І кристали, і породи пахнуть нафтою як прямою ознакою середовища, насиченого вуглеводневими флюїдами.

Отже, нерудні (кальцит і кварц типу "мармароських діамантів") мінерали утворюють мономінеральні жили і прожилки, а також складають парагенезис кальцит — кварц типу "мармароських діамантів" — сульфідів. У всіх кристалах кальциту та кварцу типу "мармароських діамантів" присутні флюїдні включення вуглеводнів. Фіксуються прояви витікання чорної речовини із запахом нафти із вмісних тріщинуватих порід, особливо упродовж періоду спорудження тунелю, або вона була присутня у вигляді бітуму [13, 14] в досліджуваних породних комплексах флішу, що набуває важливого генетичного і прикладного значення.

Детальні дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів Кросненської зони Українських Карпат, розкритих новим Бескидським залізничним тунелем, дають змогу отримати важливу генетичну інформацію про склад і поширення вуглеводнів у флюїдних включеннях у нерудних мінералах як реліктах мігрувальних вуглеводневих флюїдів у межах флішової формації. Подальші мінералогічні розвідки сприятимуть не лише отриманню нових результатів з мінералогії, геохімії і кристалографії, але й важливих даних з нафтогазової геології Карпатської нафтогазоносною провінції.

*Висловлюємо щирі вдячність Я. Куземку за сприяння у відборі кам'яного матеріалу, О. Кохан, Б. Сахну і Р. Серкізу — за виконання аналітичних досліджень.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Лазаренко Є.К., Винар О.М. Мінералогічний словник. Київ: Наук. думка, 1975. 774 с.
2. Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатах в эндогенных образованиях. Київ: Наук. думка, 1983. 232 с.
3. Павлишин В.І., Матковський О.І., Довгий С.О. Генезис мінералів: Підручник. Київ: ВПЦ "Київський університет", 2003. 672 с.
4. Бескидський тунель. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Бескидський\\_тунель](https://uk.wikipedia.org/wiki/Бескидський_тунель).

5. Гнилко О. Про північно-східну границю Кросненської тектонічної зони в Українських Карпатах. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2010. № 2 (151). С. 44—57.

6. Гулій В., Куземко Я., Степанов В., Петруняк Г., Меньшов О., Огорілко Р. Геолого-структурні особливості та речовинний склад порід Кросненської зони в районі нового Бескидського тунелю. *Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки: Тези доповідей Міжнародної наукової конференції, присвяченої 70-річчю геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка* (Львів, 7—9 жовтня 2015 р.). Львів: ВЦ ЛНУ імені Івана Франка, 2015. С. 69—71.

7. Наумко І., Занкович Г., Кохан О., Вовк О., Куземко Я., Сахно Б., Серкіз Р. Нерудні мінерали прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Кросненської зони Українських Карпат (район нового Бескидського залізничного тунелю). *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2022. № 1—2 (187—188). С. 103—114. <https://doi.org/10.15407/ggcm.2022.01-02.103>.

8. Занкович Г.О. Геохімія флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації перспективно нафтогазоносних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат: автореф. дис. ... канд. геол. наук (прирівнюється до доктора філософії). Львів, 2016. 25 с.

9. Наумко І.М., Занкович Г.О., Куземко Я.Д., Дяків В.О., Сахно Б.Е. Вуглеводневі гази флюїдних включень у "мармароських діамантах" з жил у відкладах флішової формації району нового Бескидського тунелю (Кросненська зона Українських Карпат). *Доп. НАН України*. 2017. № 10. С. 70—77.

10. Гулій В., Кріль С., Ємельянов І., Куземко Я., Степанов В. Пізня сульфідно-кварц-карбонатна мінералізація в породах Кросненської зони в межах траси нового Бескидського тунелю. *Мінерал. зб.* 2016. № 66. Вип. 2. С. 77—87.

11. Вовк О., Занкович Г., Наумко І. Особливості кристаломорфології "мармароських діамантів" із жил у флішових відкладах Кросненської структурно-фаціальної однінці Українських Карпат (район нового Бескидського тунелю). *Мінерал. зб.* 2018. № 68. Вип. 1. С. 72—75.

12. Вовк О.П., Занкович Г.О., Наумко І.М. Матеріали до порівняльної характеристики кристаломорфології "мармароських діамантів" Українських і Словацьких Карпат. *Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні: Зб. тез наук. конф., присвяченої 50-річчю Ін-ту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України* (Київ, 14—16 травня 2019 р.). У 2-х томах. Київ, 2019. Т. 1. С. 130—131.

13. Занкович Г.О., Кохан О.М. Нерудні мінерали прожилково-вкрапленої мінералізації Бескидського тунелю Кросненської зони Українських Карпат. *Геологічна наука в незалежній Україні: Зб. тез наук. конф.* (Київ, 8—9 вересня 2021 р.). Київ, 2021. С. 282—284. URL: <https://igmr.org.ua/pdf/Збірник%20тез%20конференції%202021.pdf>

14. Занкович Г.О., Черемісська О.М. Типи вторинної мінералізації в крейдово-палеоген-неогенових відкладах Кросненської зони Українських Карпат. *III International Scientific and Practical Conference "Scientific Trends and Trends in the Context of Globalization"* (Umea Kingdom of Sweden, December 21—22, 2021). 2021. P. 374—379.

## **ВПЛИВ НАГРІВАННЯ НА МАРТИТ ЗА ДАНИМИ ТЕРМОМАГНІТОМЕТРІЇ ТА ФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ**

***Калініченко А.М., Снісар В.П., Багмут М.М.,  
Антоненко Т.С., Калініченко О.А., Овсієнко В.В.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна,  
akalinichenko@gmail.com, v.snisar@ukr.net, nnbagmut@gmail.com,  
tetyana\_savchenko@ukr.net, okalinichenko@nas.gov.ua, v.ovsienko@nas.gov.ua

## **EFFECT OF HEATING ON MARTITE STRUCTURE BY THERMOMAGNETOMETRY AND FERROMAGNETIC RESONANCE**

***Kalinichenko A.M., Snisar V.P., Bagmut M.M., Antonenko T.S.,  
Kalinichenko O.A., Ovsienko V.V.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
akalinichenko@gmail.com, v.snisar@ukr.net, nnbagmut@gmail.com,  
tetyana\_savchenko@ukr.net, okalinichenko@nas.gov.ua, v.ovsienko@nas.gov.ua

The martite ore (Kryvyi Rih Iron-ore Basin) and two fractions remained after removal of more and lower magnetic grains from the ore were studied using methods of thermomagnetometry (TMA) and ferromagnetic resonance (FMR). It was found that the samples, in addition to hematite, contain intermediate phases of magnetite oxidation (cation-deficient magnetite and maghemite), probably, in the form of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core/shell magnetic grains. It is shown that the use of TMA and FMR methods allows more detailed investigate of phase composition of ore and fractions obtained during beneficiation.

**Вступ.** Основними рудними мінералами залізних руд є наступні, % заліза: магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (72,3), гематит та мартит,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (70), сидерит  $\text{FeCO}_3$  (48,2), гетит  $\text{FeOOH}$  (63) та гідроgetит  $\text{FeOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (48—57). Мінеральний склад мартитових руд має суттєве значення при виборі схем збагачення окиснених залізистих кварцитів [1]. В умовах атмосфери стабільність оксидів заліза залежить від багатьох факторів [2—4]. Зокрема, за досить низьких значень температури магнетит (Mag) окислюється, через проміжні мінеральні фази: Mag — катіон-дефіцитний магнетит (кеномагнетит) — маггеміт (Mgh) — гематит (Hem) — гетит. Часткове окиснення  $\text{Mag} \rightarrow \text{Mgh}$  без суттєвої перебудови шпінелевої структури призводить до

утворення катіон-дефіцитного (зміненого) магнетиту (далі позначається  $z\text{-Mag}$ ) [2]:  $\text{Fe}_{1-z}^{2+}\text{Fe}_{2+z}^{3+}\text{O}_{4+0,5z}$ , де  $z$  — ступінь окиснення,  $z_{\text{Mag}} = 0, 0 < z_{z\text{-Mag}} < 1$  та  $z_{\text{Mgh}} = 1$ . Мартит є псевдометаморфозою гематиту по магнетиту. За певних умов можливий зворотній процес відновлення  $\text{Mag}$ , з утворенням мушкетовіту — псевдометаморфози магнетиту по гематиту.

**Метою роботи** було виявити проміжні фази окиснення магнетиту мартитової руди.

**Об'єкти дослідження** — зразки мартитової руди (Криворізький залізорудний басейн): В — вихідна руда, В1 та В2 — фракції, які залишились після видалення із руди частини більше та менше магнітних зерен, відповідно. Крім того, досліджено зразки, прогріті за ТМА і в ізотермічних умовах (табл. 1). Зр. В2<sub>w</sub> отримано шляхом нагрівання В2 у водному середовищі за  $T = 260^\circ\text{C}$ .

**Методами дослідження** були термомагнітний аналіз (ТМА) та феромагнітний резонанс (ФМР). ТМА виконано на пристрої для визначення температури Кюрі в градієнтному магнітному полі з максимальним значенням 300 мТл в центрі зразків під впливом нагріву та охолодження із швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ . за  $T = 20\text{—}650^\circ\text{C}$  з обмеженим доступом кисню. Спектри ФМР реєстрували на радіоспектрометрі РЕ-1306 за кімнатної температури. Додатково використовували дані рентгенофазового аналізу (РФА).

**Експериментальні результати та їх обговорення.** РФА всіх зразків, крім В2<sub>w</sub>, показав гематит з домішкою кварцу. Зр. В2<sub>w</sub> є магнітною фракцією із шпінелевою дифрактограмою з параметром ґратки  $a = 0,8368\text{ нм}$ . Такий параметр характерний для твердого розчину  $\text{Mgh-Mag}$  [2].

**Термомагнітометрія.** Зразки після першого і повторного ТМА позначені індексом I та II, відповідно. Намагніченість насичення вихідних В, В1 та В2 становила  $M_s$  (відн. од.) = 0,4; 0,26 та 0,14, відповідно, після ТМА — 1,7; 0,20 та 0,14, відповідно. Підвищення  $M_s$  ( $B_1$ ) може вказувати на домішки у вихідній руді (В) сидериту та інших мінералів, які унаслідок нагрівання за ТМА трансформуються до  $\text{Mag}$  або  $\text{Mgh}$ . Зниження  $M_s$  ( $B_1$ ) може бути зумовлено окисненням  $\text{Mag}$  або перетворенням  $\text{Mgh}$  до  $\text{Hem}$  при ТМА фракції В1. Відсутність змін  $M_s$  ( $B_2$ ) показує, що нагрівання при ТМА не впливає на намагніченість фракції В2.

**ФМР.** Спектри ФМР вихідних зразків (В1 — рис. 1, а) показали (табл. 1) наявність феромагнітних фаз магнетиту, маггемізованого магнетиту, маггеміту (1 %) та гематиту (99 %). Ці фази проявляються на (в мТл)  $H_{\text{Mag}} 60\text{—}100$  (залежно від ступеня окиснення),  $H_{\text{Mgh}} \approx 220$  та  $H_{\text{Hem}} 300$  [3], відповідно. Такі фази присутні і після ТМА (табл. 1, В1<sub>I</sub> — рис. 1, б).

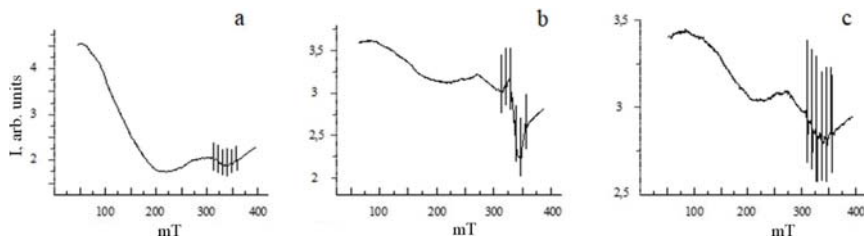


**Рис. 1.** Спектри ФМР зр. В1: вихідного (а), після Іо (b) та ІІ (с) ТМА. Група вузьких ліній — спектр еталону  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ .

Феромагнітна фаза вихідного В1 (рис. 1, а, табл. 1) — це переважно змінений магнетит ( $H_{\text{Mag}}$  до 200 мТ) з невеликим вмістом  $\text{Mgh}$  (сигнал на  $\approx 280$  мТ). ТМА (рис. 1, b) та повторний ТМА (рис. 1, с) призводять до поступового зменшення вмісту  $\text{Mag}$  та появи сигналу  $\text{Hem}$  ( $H_{\text{Hem}} \approx 330$  мТ) за відносного підвищення сигналу  $\text{Mgh}$  ( $H_{\text{Mgh}} \approx 270$  мТ) за першого ТМА. Зникнення сигналу  $\text{Hem}$  ( $H_{\text{Hem}} \approx 330$  мТ) за повторного ТМА, ймовірно, вказує на зміни в магнітній структурі зразка [5].

Спектр ФМР вихідного В подібний до В1 (рис. 1, а), за інтенсивнішої компоненти  $\text{Mgh}/\text{Hem}$  (табл. 1). ТМА В1 призводить до суттєвого підвищення сигналу від  $\text{Mgh}$ . Повторний ТМА ( $\text{В}_{\text{II}}$ ), витримка  $\text{В}_{\text{II}}$  на повітрі ( $\text{В}_{\text{II,Id}}$ ) та нагрівання за  $300^\circ\text{C}$  ( $\text{В}_{\text{II,300}}$ ) призводять до (табл. 1) підвищення впорядкованості структури  $\text{Mgh}$  та збільшення ступеня окиснення зміненого магнетиту.

У фракції В2 вміст маггеміту суттєво вище, ніж у В та В1 (табл. 1). Прогрів В2 за  $650$  та  $800^\circ\text{C}$  призводить до (табл. 1) підвищення інтенсивності сигналу від  $\text{Mgh}$  у  $\approx 2$  та  $3$  рази, відповідно, відносно вихідного В2, але  $\text{Hem}$  не проявляється. Це може вказувати на окиснення  $\text{Mag} \rightarrow \text{Mgh}$  під час нагрівання без подальших трансформацій. Спектр  $\text{В2}_w$  (табл. 1) після відновлення В2 у водному середовищі наближений до спектра вихідної руди (В) з меншим ступенем маггемітизації магнетиту.

Результати дослідження вказують, що в руді (В), крім гематиту, присутні зерна зміненого магнетиту, ймовірно, двофазної структури  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{—Fe}_2\text{O}_3$  (core / shell). Намагніченість зерна визначається розмірами core, співвідношення об'ємів фаз core / shell — розмірами зерна [4] у разі окиснення магнетиту за приблизно однакових умов. Руда (В) містить гранули з core ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) різних розмірів, фракції В1 та В2 — гранули із меншими та найменшими core.

Це пояснює отримані результати: 1) зниження вмісту  $\text{Mag}$  після вилучення більш магнітних зерен (В1), відносно руди (В), та підвищення

вмісту Mgh після вилучення більшої частини магнітних зерен (B2); 2) подальше окиснення Mag(core) → Mgh(shell) за ТМА, особливо, більш магнітних зерен у руді В та дуже слабомагнітних зерен B2; 3) збільшення у фракції В1 за повторного ТМА (Hem → Mgh) та фракції B2 у водному середовищі ((Hem) Mgh → z-Mag). Наночастинки маггеміту розміром <10 нм термодинамічно стабільні в умовах нагрівання на повітрі [2]. Можливо, отримані дані вказують, що розміри магнітних зерен у фракції B2 ≤ 10 нм. Тому у ході нагрівання фракції B2 відбувається лише окиснення Mag(core) → Mgh(shell), а руди В — подальші трансформації Mgh → Hem більших магнітних зерен.

**Висновки.** Дослідження показало, що в мартитовій руді та фракціях, отриманих після збагачення, крім гематиту, присутні проміжні фази окиснення магнетиту (катион-дефіцитний магнетит та магге-

Таблиця 1. Параметри компонент магнетиту (Mag), зміненого магнетиту (z-Mag), маггеміту (Mgh) та гематиту (Hem) у спектрах ФМР зразків мартиту

| Номер з/п | Зразок              | $I_{M/H} / I_{Mag}$ | Mag / z-Mag |       |       |            | Mgh / Hem |       |       |            |
|-----------|---------------------|---------------------|-------------|-------|-------|------------|-----------|-------|-------|------------|
|           |                     |                     | $H_{res}$   | $H_1$ | $H_2$ | $\Delta H$ | $H_{res}$ | $H_1$ | $H_2$ | $\Delta H$ |
|           |                     | відн.од.            | mT          |       |       |            |           |       |       |            |
| 1         | В                   | 0,07                | 125         | 60    | 220   | 160        | 280       | 270   | —     | —          |
| 2         | B <sub>I</sub>      | —                   | —           | 60    | —     | —          | 220       | 90    | 350   | 290        |
| 3         | B <sub>II</sub>     | 2                   | —           | 60    | —     | —          | 220       | 90    | 330   | 240        |
| 4         | B <sub>II,1d</sub>  | 2                   | —           | 100   | —     | —          | 220       | 170   | 330   | 160        |
| 5         | B <sub>II,300</sub> | 2,5                 | —           | 100   | —     | —          | 250       | 190   | 340   | 150        |
| 6         | B1                  | 0,01                | 150         | 50    | 220   | 170        | 300       | 270   | 330   | 60         |
| 7         | B1 <sub>I</sub>     | 1                   | 160         | 80    | 220   | 140        | 275/330   | 220   | 340   | 100/20     |
| 8         | B1 <sub>II</sub>    | 1                   | 160         | 80    | 220   | 140        | 270       | 220   | 330   | 110        |
| 9         | B2                  | 1                   | 160         | 90    | —     | —          | 290       | 270   | 340   | 70         |
| 10        | B2 <sub>650</sub>   | 2                   | 160         | 90    | —     | —          | 290       | 220   | 340   | 120        |
| 11        | B2 <sub>800</sub>   | 3                   | —           | 160   | —     | —          | 320       | 280   | 350   | 70         |
| 12        | B2 <sub>w</sub>     | 0,03                | 120         | 65    | 180   | 115        | 280       | 270   | —     | —          |

*Примітки.* Перша похідна сигналу:  $I_{M/H} / I_{Mag}$  — відношення інтенсивностей компоненти Mgh/Hem до компоненти Mag та зміненого магнетиту (z-Mag),  $H_{res}$  — резонансне поле,  $H_1$  та  $H_2$  — магнітне поле першого та другого піку, відповідно,  $\Delta H = H_2 - H_1$  — ширина лінії, "—" — не визначали. Рядки 2, 3 — після 1-го та 2-го ТМА, 4 — B<sub>II</sub> після витримки на повітрі протягом 1 доби, 5 — B<sub>II</sub>, прогрітий за 300 °С протягом 10 хв., B2<sub>650</sub> та B2<sub>800</sub> — зр. B2 після прогріву за вказаної температури.

міт), ймовірно, у формі магнітних зерен двофазної структури  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  /  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (core / shell). Припускається, що у фракціях залишаються зерна з меншими розмірами core. Установлено, що у разі нагрівання на повітрі відбувається окиснення таких зерен, у водному середовищі — відновлення магнітної структури зерен (ймовірно, із малими розмірами core) слабомагнітної фракції B2. Відновлення відбувається через ті ж фази, що і окиснення, стабільні на всіх етапах: Hem  $\rightarrow$  Mgh  $\rightarrow$  z-Mag. Показано, що використання методів ТМА та ФМР допомагає коректніше оцінювати фазовий склад мартитової руди та фракцій, отриманих шляхом збагачення, та досліджувати зміни їхніх структур за зовнішніх впливів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Сокур М., Аргат Р., Білецький В., Равінська В. Вибір раціональної принципової схеми збагачення залізистих кварцитів. Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. 2022. *Bun.* 1 (132). С.149—156.
2. Boer C.B. Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion — Metamorphic Rocks. Part II. Maghemite. The Netherlands, Utrecht: Proefschrift, Utrecht University, 1999. P. 137—176.
3. Снісар В.П., Калініченко А.М., Багмут М.М., Пономар В.П., Калініченко О.А., Овсієнко В.В. Термічне окиснення природного магнетиту за даними РФА, магнітометрії і феромагнітного резонансу. *Proceed. of the 7<sup>st</sup> International Scientific and Practical Conference "Global and Regional Aspects of Sustainable Development"* (Copenhagen, Denmark, 6—8 July, 2022). Scientific Collection Interconf., No. 115. 2022. P. 255—261.
4. Ahmed I.A.M., Maher B.A. Identification and paleoclimatic significance of magnetite nanoparticles in soils. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*. 2018. 115, Iss. 8. P. 1736—1741.
5. Coduri M., Masala P., del Bianco L. et al.. Local structure and magnetism of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maghemite nanocrystals: the role of crystal dimension. *Nanomaterials*. 2020. 10, Iss. 5, 867. P. 1—28.

УДК 523.681

#### МІНЕРАЛЬНІ РЕСУРСИ МІСЯЦЯ

**Кичань Н.В., Семененко В.П.**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, cosmin@i.ua



## MINERAL SOURCES OF THE MOON

*Kychan N.V., Semenenko V.P.*

M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and oreformation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, cosmin@i.ua

A brief literature review on promising sources of minerals on the Moon is given. Limited mineral resources of the Earth's crust and environmental problems provoke the search for mining resources outside of our planet. According to the geological projects the Moon is the nearest and a very promising object for search and mineral development in space. It is shown, that the lunar regolith is potential source of metals, building materials and water. Development of local energy sources, mainly  $^3\text{He}$ , to providing complete activities of people on lunar bases in future is very important also.

На відміну від залізних астероїдів, які є фактично готовою для розробки рудною сировиною, Місяць є перспективним джерелом корисних копалин Космосу. Розуміння обмеженості мінеральних ресурсів Землі та необхідності збереження її довкілля сприяють пошуку, виявленню і вивченню корисних копалин на космічних тілах за допомогою як дистанційних методів, так і безпосереднього відбору на місці з метою їх розробки в майбутньому [1]. Так, Китай і США уже неодноразово проводили відбір і дослідження зразків у різних регіонах поверхні Місяця. На сьогодні у США розроблена спеціальна наукова програма з вивчення корисних копалин Місяця під назвою Артеміда. Згідно з юридичними нормами освоєння корисних копалин Космосу, з 1979 р. діє угода, яка мала б регулювати умови видобутку і використання корисних копалин із космічних об'єктів, зокрема і Місяця, різними країнами і приватними компаніями. На жаль, на тепер лише 18 країн її ратифікували, тому триває активне обговорення необхідності створення нової угоди.

Одним із головних джерел місячних корисних копалин, а саме металів, будівельних матеріалів і води, є реголіт, яким вкрита вся поверхня Місяця. Відомо, що материкові області Місяця представлені анортозитами, а морські — базальтами. Переважають такі первинні породотвірні мінерали як плагіоклаз, піроксен та олівін. Важливим вторинним мінералом є ільменіт як потенційне джерело Ti та Fe. Основним носієм Al є анортит, Mg, Ca та Fe — піроксен, Fe, Mg — олівін.

Метали в реголіті представлені оксидами, тому для обґрунтування доцільності їх промислового видобутку було визначено відносні концентрації таких основних петрогенних елементів як Si, Al та Fe для кожного району посадки космічних апаратів і розраховано їхній вміст

у реголіті. Домінує серед них  $\text{SiO}_2$ , концентрація якого коливається в межах 40—50 %. Вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в материкових породах — анортозитах вище (15—25 %), ніж у морських базальтах ( $\leq 15$  %), а  $\text{TiO}_2$  і  $\text{FeO}$  у базальтах — відповідно 5—8 та 12—16 %. Концентрація  $\text{MgO}$  в реголіті досить змінна і в середньому становить близько 10 % [2].

Одним із цікавих напрямів можливої експлуатації Місяця є дослідження реголіту як перспективної сировини для місцевого виготовлення і використання будівельних матеріалів, зокрема бетону, для забезпечення діяльності місячних баз. Механічні властивості реголіту свідчать про його стійкість до дії екстремальних температур, сонячного вітру, опромінення космічними променями і ударів мікрометеоритів [3, 4]. Саме тому з реголіту і гірських порід Місяця можна буде виготовити такі будівельні матеріали: цемент, бетон, кераміку і конструкції із скла. Адже ці матеріали здатні забезпечити тепловий і радіаційний захист, міцність конструкцій і їхню інертність [5]. Окрім того, реголіт має великий потенціал для вирощування рослин.

Нині одним з найважливіших завдань є пошук води на космічних тілах. Ще 1886 р. Дарвін [6] висвітлював у журналі *Nature* низку дискусійних гіпотез про наявність води на поверхні Місяця, зокрема і про льодовикове походження кратерів. Припущення про чималі запаси води на полюсах кратерах були підтверджені не лише індійською автоматичною міжпланетною станцією Чандраян-2 [7], а і завдяки вивченню зразків місячного реголіту, доставленого на Землю космічним апаратом Чан'е-5. Досліджено дрібні ударні скляні кульки, виявлені у місячному ґрунті з потенційних регіонів знаходження води, які також можуть бути її носіями [8]. Сучасні дослідження свідчать, що значна частина води утворюється за допомогою сонячного вітру. Іони водню з потоків сонячних елементарних частинок зв'язуються з киснем місячного ґрунту. Передбачається, що ільменіт і шпінель реголіту є джерелом  $\text{O}_2$ , який разом із захопленням  $\text{H}_2$  з сонячного вітру можуть забезпечити отримання значних об'ємів води. Згідно з модельними розрахунками,  $1 \text{ м}^3$  реголіту масою 1,6—2 т містить близько 100 г  $\text{H}$ , 200 г  $\text{C}$  і 100 г  $\text{N}$ , тобто у верхньому шарі реголіту товщею 2 м зберігається близько  $8 \cdot 10^9$  т  $\text{H}$ ,  $1,5 \cdot 10^{10}$  т  $\text{C}$  і  $8 \cdot 10^9$  т  $\text{N}$ . Перетворення такої кількості водню на воду може сприяти утворенню озера завдовжки 70 км, завширшки 10 км і глибиною 100 м [9]. Отже, гіпотетично на Місяці у верхніх 12 м реголіту може бути близько 267,6 млрд тонн води.

На завершення необхідно відмітити, що одним із важливих напрямів експлуатації Місяця є розробка на ньому місцевих енергетичних джерел,

головним чином  $^3\text{He}$ , для забезпечення повноцінної діяльності людей на місячних базах. Відомо, що  $^3\text{He}$  утворюється під дією сонячного вітру і космічної радіації, яка взаємодіє безпосередньо з поверхнею реголіту. За розрахунками вчених, глобальні паливні ресурси Землі уже невдовзі не зможуть забезпечити необхідну населенню кількість енергії. Найбезпечнішим і екологічно чистим елементом для отримання енергії є  $^3\text{He}$  [10], який може бути паливом для термоядерних електростанцій майбутнього. Тому в багатьох сучасних проектах  $^3\text{He}$  розглядають як потенційне джерело ядерного палива [11]. Поки що таких термоядерних електростанцій немає, однак промислово розвинені країни вже намагаються передбачити можливі шляхи забезпечення людей енергетичними ресурсами в майбутньому.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Семененко В., Соботович Е. Космоекологія — наука про роль позаземного середовища для земного життя. *Вісн. НАН України*. 2001. № 9. С. 38—43.
2. Cole Kevin J. Availability of metal oxides in the lunar regolith for resources utilization. *Lunar and Planet. Sci.* 22. Abstr. Pap. 22<sup>nd</sup> Lunar and Planet. Conf. March 18—22, 19913. Pt 1. Huston (Tex.), 1991. P. 225—226.
3. Lin T.D. Concrete for Lunar base construction Opportunities. *Space: Techn. Pap. Symp.*, Taipei, Apr. 19—24, 1987. Washington (D.C.), 1988. P. 510—521.
4. Lin T.D., Love H., Stark D. Physical properties of concrete made with Apollo 16 lunar soil sample. *Space: Techn. Pap. Symp.*, Taipei, Apr. 19—24, 1987. Washington (DC), 1988. P. 522—533.
5. Altemir D.A. General overview of an integrated on production / brickmaking system. *Lunar and Planet. Sci.* 24. Abstr. Pap. 24th Lunar and Planet. Conf. March 15—19, 1993. Pt 1. Huston (Tex.), 1993. P. 25—26.
6. Darwin G. Ice on the Moon's Surface. *Nature*. 34. 1886. P. 264. <https://doi.org/10.1038/034264a0>
7. Verma P.A., Chauhan M., Chauhan P. Lunar surface temperature estimation and thermal emission correction using Chandrayaan-2 imaging infrared spectrometer data for  $\text{H}_2\text{O}$  & OH detection using 3  $\mu\text{m}$  hydrate feature. *Icarus*. 2022. P. 383. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2022.115075>
8. Barnes J., Kring D., Tartèse R. et al. An asteroidal origin for water in the Moon. *Nature*. 7. 2016. P. 11684. <https://doi.org/10.1038/ncomms11684>
9. Haskin L.A. The Moon as a practical source of hydrogen and other volatile elements. *Lunar and Planet. Sci.* 20. 20th Conf., March 17—21, 1989: Abstr. Pap. Pt. 1. Huston (Tex.), 1990. P. 387—388.
10. Jordan J.L. Lunar hydrogen and other volatiles. *AIAA Pap.* 1992. No. 1665. P. 1—6.
11. Murali A., Jordan J.L. Helium-3 in ventoryo flunar samples: a potential future energy resource for mankind? *Lunar and Planet. Sci.* 24. Abstr. Pap. 24th Lunar and Planet. Conf. March 15—19, 1993. Pt. 2. Huston (Tex.), 1993. P. 1023.

## **ТОНКЕ ЗОЛОТО РОЗСИПІВ ПРИЧОРНОМОР'Я — ІНДИКАТОР ГЛИБИННИХ СКАРБІВ НАДР УКРАЇНИ**

***Красножина З.В., Шураєв І.М., Іноземцев Ю.І., Паришев О.О.***

Держана наукова установа "Центр проблем морської геології, геоєкології та осадового рудоутворення Національної академії наук України", м. Київ, Україна,  
karadag009@gmail.com, igorshuraev91@gmail.com, inozemtsev@nas.gov.ua,  
paryshev1974@gmail.com

## **THIN GOLD OF THE BLACK SEA PLACERS IS AN INDICATOR OF THE DEEP TREASURES OF UKRAINE'S SUBSOIL**

***Krasnozhyna Z., Shuraiev I., Inosemtsev Yu., Paryshev O.***

State Scientific Institution "Center for Problems of Marine Geology, Geoeology and Sedimentary Ore Formation of the NAS of Ukraine"

The article analyzes information on economically feasible methods of beneficiation of gold-sulfide ore deposits, conditions of concentration of gold nanoparticles in the near-shelf zone of the northwestern part of the Black Sea. The importance of the presence of multi-component titanium-zirconium and small diamond placers within the Black Sea Basin as stimulators of the growth of the concentration of nanogold particles was determined.

В Україні розсипне самородне золото встановлено в осадових сучасних і похованих відкладах різного віку і літологічного складу, передусім фанерозойського [1, 2]. Але найперспективнішим вважають розсипне золото, як теригенне, так і аутігенне, сучасних узбережно-морських відкладів, зокрема нанозолото північно-західного Причорномор'я включно з теригенними розсипами шельфу [14].

Теригенне і аутігенне золото раніше було встановлено в межах зовнішньої частини Дніпровського каньйону, у донних осадах о. Зміїний та в інших частинах північного-західного шельфу [10, 11]. Так, у долині палео-Каланчака, яка межує з підвалинами сучасного материкового схилу Криму, в деяких зразках вміст золота досягав 3 г/т [4]. За критеріями, застосованими різними дослідниками, порівняно зі всесвітньо відомими розсипами дрібного, тонкого та лускатного золота, розсипна провінція Північно-Західного Причорномор'я за значущістю порівнюється із Західно-Австралійською провінцією [5].

Золоті руди належать до корисних копалин, що мають стратегічне значення для економіки України. Попри значні прогнозні запаси золота в де-

сятці розвіданих різновікових (архей-неоген), різноформаційних (рис. 1): від золото-кварцевих високотемпературних до епігенетичних з сульфідами та тонкодисперсним золотом родовищ із рудних районів різних структурно-формаційних зон (Приазов'я, Донбас, Карпати, Український кристалічний масив), де видобуток майже відсутній. За оцінкою фахівців, із відкритих джерел, запаси золота в різних типах родовищ тільки на Українському щиті оцінюють у 2400 тонн. На розвіданих протягом останніх десятиліть родовищах в корінному заляганні і оцінених розсипах золото не видобувають з різних причин, передусім через складність збагачення полікомпонентних сульфідних руд екологічно небезпечним ціанідним методом. Саме для цієї золотовмісної сульфідної руди вперше була застосована принципово нова технологія, розроблена в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України (сучасна назва) на підставі відкритого явища виборчої гетерокоагуляції колоїдних мінеральних часток із мікроорганізмами за технологією біофлотації (акад. НАН України Ф.Д. Овчаренко, 1996) [9].

У цій роботі ми сконцентрували увагу на аналізі економічно доцільних способів збагачення золото-сульфідних руд, ступеня концентрування часток нанозолота в пришельфовій зоні північно-західної частини Чорного моря залежно від відновлюваного бар'єру, важливості наявності полікомпонентних титан-цирконієвих розсипів і розсипів дрібних алмазів у межах Причорноморської западини як концентраторів часток нанозолота.

У межах Південноукраїнської розсипної провінції розсипного та пилovidного золота, визначеної акад. НАН України Є.Ф. Шнюковим, — широко розвинені прибережні сучасні розсипи мінералів-концентраторів рідкісних та рідкісноземельних елементів, зокрема прибережно-морських цирконій-титанових, циркон-рутил-ільменітових сучасних піщаних пляжів і мілководного моря. Дніпровсько-Бузький лиман також є складовою частиною Південноукраїнської провінції розсипного золота. З метою встановлення геохімічних індикаторів похованих розсипів у седиментаційних пастках ми залучили результати мінералого-геохімічних досліджень, зокрема комплекс методів математичної обробки і головних компонент факторного аналізу, многократної кореляції, задля встановлення характеру розподілу геохімічних елементів у донних осадах Дніпровсько-Бузького лиману. Ми дійшли висновку про наявність у лимані контрастного розподілу трьох типоморфних асоціацій елементів, що узгодженні з визначеним гранулометричним та мінералогічним типом осадків, сконцентрованих у різних ділянках лиману. Важливо відмітити, що в гирлі Дніпра сконцентрована теригенна складова, в якій превалює

циркон-ільменіт-монацитова асоціація з асоціацією Nb-Zr-P з високими коефіцієнтами кореляції. Це свідчить, що вона є складовою частиною титан-циркон-монацитової провінції, вірогідно міоценового віку. В гирлі Південного Бугу фіксується зона поширення головної компоненти з позитивними навантаженнями широкого кола елементів: а)  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Ss_{\text{ц}}$ ,  $Na_2O$ ,  $S_{\text{загальна}}$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ; б) Mn, Co, Ni, Ti, V, Cr, Си, Pb, Be, Sc, La, Y, Yb, Ba. Елементи, що формують компоненту з позитивними значеннями факторних навантажень, узгоджуються зі складом тонкої (0,005 мм) глинисто-гідрослюдистої, гетит-гідрогетитової фракції. Визначена асоціація притаманна зонам метасоматозу, проявленим як в гранітах, так і в ефузивах середньо-кислого складу, що важливо з огляду на те, що Південний Буг перетинає значні площі з наявним зруденінням: золотим і полісульфідним, а також прогнозовані поховані палеорозсипи золота.

В 1970-х рр. було виконано широкомасштабні дослідження з відбором технологічних проб у тисячі тонн, розроблено методики збагачення, діагностики з метою визначення ступеня розповсюдження дрібних алмазів у четвертинних відкладах Північно-Західного Причорномор'я [15]. Було встановлено широке розповсюдження дрібних алмазів у сучасних і неогенових відкладах, зокрема в складі титано-цирконієвих розсипів. Автори сучасних досліджень вже відомих знахідок алмазів у корінному заляганні з тіл кімберлітів, лампроїтів із різних структурно-тектонічних зон України (Квасниця В.М. Михайлов М.А. та ін., 2021) також схиляються до думки щодо сумісного знаходження в розсипах алмазів і мінералів-концентраторів рідкісноземельних елементів із неогенових прибережно-морських титан-цирконієвих розсипів невстановленого походження. Свого часу дослідники дрібних алмазів [15] на основі експериментальних та теоретичних розробок дійшли висновку, що, оскільки мінерали титан-циркон-монацитових розсипів хімічно і механічно стійкі в природних умовах, то їхні розсипи є пасткою для алмазів. Сучасні експериментальні дослідження [8, 9] підтвердили також факт осідання часток нанозолота на поверхнях більшості мінералів, що входять до складу циркон-монацит-рутіл-ільменітових розсипів, тобто вони можуть слугувати центрами акумуляції і кристалізації нанозолота у розсипах.

У результаті дослідницьких робіт, виконаних ДНУ "МорґеоЕкоЦентр НАН України", в останні роки встановлено новий тип розсипної золотоносності на шельфі Чорного моря: виявлено дисперсне, лускатне золото та стягіння нанозолота в різних прибережно-морських формах. Ми припускаємо, що одним із найважливішим факторів, які контролюють вторинну

концентрацію золота, є відновний бар'єр. Багатьма дослідниками встановлено, що будь-яке зниження вмісту кисню в системі знижує допустимий поріг розчинності золота. За даними робіт В.І. Белеванцева та ін. [8], воно легко відновлюється до металевого стану та супроводжується формуванням стягнень нанозолота на різних поверхнях, зокрема, за нашими даними, на внутрішніх частинах черепашок моллюсків у відкладах Дніпровського каньйону.

В останні роки на шельфі, континентальному схилі і в інших придонних областях Чорного моря виявлені широко розповсюджені газовиділення [14], прояви газового вулканізму, які тяжіють до зон розвантаження глибинних флюїдів, сформованих унаслідок прояву сукупності процесів діагенезу, що охоплюють змінення глинистих придонних відкладів, а також реакції взаємодії глибинних флюїдів зі значними геотермальними градієнтами з вулканічними туфами океанічної і континентальної кори. Слід зауважити, що в пригирлових частинах річок Дунай і Дністер насиченість поверхневих вод метаном досягає тисячі разів, їхні джерела — поля газовиділень (сіпи), найбільш сконцентровані в межах Дніпровського каньйону [14], понад 2500 сіпів виділяють переважно метан у водну колону в проміжку глибин 100—725 м [2]. Палеодельта Дніпра розташована на краю шельфу і характеризується наявністю тисяч активних сіпів, тобто газогідратів. Глибше 725 м наявність газогідратів формує ефективний геохімічний бар'єр, який затримує міграцію метану на поверхню моря, створюючи відновні умови в придонній частині і зумовлюючи подальшу агрегацію частинок нанорозмірного золота.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Бочай Л.В., Галецкий Л.С., Кулиш Е.А. Проблемы золотоносности недр Украины. Киев, 1997. С. 20—48.
2. Геология шельфа УССР. Твердые полезные ископаемые / Е.Ф. Шнюков, Ю.И. Иноземцев, В.И. Лялько и др. Киев: Наук. думка, 1983.— 200 с.
3. Сивий М., Паранько І., Иванов Є. Географія мінеральних ресурсів України. Львів: Простір М, 2013. 684 с.
4. Шнюков Е.Ф., Гаврилюк И.В., Маслаков Н.А., Красножина З.В., Ломакин И.Э. Золото в недрах Крыма. Киев: Логос, 2010. 185 с.
5. Иванова А.М., Крейтер Е.Н. Мелкое и тонкое золото в шельфовых областях Мирового океана. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2006. № 2. С. 30—49.
6. Квасница В.Н. Мелкие алмазы. Киев: Наук. думка, 1985. 215 с.
7. Ковальчук М.С. Морфогенетична класифікація золота з осадових комплексів України. *Геол. журн.* 2000. № 3. С. 54—73.
8. Козин Л.Ф. Химия и технология благородных металлов — золота, серебра. Проблемы и перспективы. Киев: ННП Интерсервис, 2014. С. 765.



9. Michaelis W., Seifert R., Nauhaus K., ... Gulin, M.B. Microbial Reefs in the Black Sea Fueled by Anaerobic Oxidation of Methane. *Science*. 2002. 297. P. 1013—1015.

10. Резник В.П. Некоторые проблемы морского тонкого золота (северо-западный шельф Черного моря). *Геол. и полезн. ископ. Черного моря*. Киев, 1999. С. 147—151.

11. Федорончук Н.А., Сучков И.А. Тонкое терригенное и аутигенное золото в морских отложениях. *Збірник наукових праць ІГН НАН України*. Вип. 5. 2012. С. 219—226.

12. Ульберг З.Р., Ващенко А.А. Биокolloидная химия, биофлотационное извлечение нано и коллоидного золота из растворов и минеральных дисперсий. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2008. 6, № 2. С. 331—351.

13. Шнюков Е.Ф. Поиски месторождений мелкого и тонкого золота в Азово-Черноморском регионе — важная геологическая проблема XXI века. *Геологические проблемы Черного моря*. Киев, 2001. С. 23—24.

14. Шнюков Е.Ф. Черное море будущее минерально-сырьевой базы. *Геологія і корисні копалини Світового океану*. 2019. 15, № 1. С. 3—17. <https://doi.org/10.15407/grimo2019.01.003>

15. Юрк Ю.Ю., Кашкаров И.Ф., Полканов Ю.А., Еременко Г.К., Яловенко И.П. Алмазы песчаных отложений Украины. Киев: Наук. думка, 1973. 167 с.

УДК 549:002.6

## **ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ МІНЕРАЛІВ У ЗЕМНІЙ КОРИ З ПОГЛЯДУ АКАДЕМІКА ВОЛОДИМИРА ВЕРНАДСЬКОГО**

***Кульчицька Г.О., Черниш Д.С.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, kulchechanna@gmail.com; chernysh\_d@ua.fm

## **REGULARITIES OF FORMATION OF MINERALS IN THE EARTH'S CRUST FROM THE POINT OF VIEW OF ACADEMICIAN VOLODYMYR VERNADSKYI**

***Kulchytska H.O., Chernysh D.S.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS  
of Ukraine, Kyiv, Ukraine, kulchechanna@gmail.com; chernysh\_d@ua.fm

Revealing regularities of distribution of minerals in the earth's crust can be considered as one of the methods of classification of minerals based on the structural and tectonic elements of the crust. Academician V. Vernadskyi in his major works, in addition to the classification of minerals on a chemical basis, repeatedly attempts to reveal the regularities of chemical reactions and the distribution of minerals in the lithosphere. Of course, in accordance with the contemporary ideas about the structure of the earth's crust. Despite the limited amount of data, the scientist managed to get close to discovering some laws of the Earth's chemistry.



Завдання будь-яких наукових геологічних досліджень, мінералогічних зокрема, полягає у пошуку законів розподілу мінералів у земній корі, що дає змогу на підставі виявлених закономірностей вести їх цілеспрямований пошук. Наукові дослідження стають основою для прикладних розробок. Пошук закономірностей триває, відколи людство стало використовувати мінерали для практичних цілей, і в міру нагромадження геологічних знань достовірність виявлених залежностей зростає.

**Пошук закономірностей.** У працях В. Вернадського нема спеціальних розділів щодо закономірностей утворення мінералів у земній корі, хоча до цього питання він неодноразово звертається, зокрема у своїх найбільших монографіях "Опыт описательной минералогии" та "История минералов земной коры", які з перервами писав з 1899 до 1933 р. [1]. Більше його цікавила класифікація мінералів. На той час орієнтовна кількість відомих мінералів складала 900, та й то за окремі види приймали фізичні відміни мінералів і навіть деякі їхні закономірні зростки. Класифікація мінералів — це розподіл мінералів на систематичні одиниці за їхніми спільними ознаками (хімічними, кристалографічними, геологічними тощо). Завдання кожної класифікації — виявити такі ознаки і на цій підставі об'єднати мінерали в групи, родини, класи. В. Вернадський пропагував класифікацію на хімічній основі (пізніше на структурно-хімічній) як протипагу панівній природничо-історичній. Існувала також класифікація Ф. Мооса на фізичній основі. Класифікувати мінерали за генетичним принципом пропонував академік Є. Лазаренко [2]. Виявлення закономірностей розподілу мінералів у земній корі також можна вважати одним зі способів класифікації. Основою для неї слугують структурно-тектонічні елементи земної кори.

На початку минулого сторіччя теорія геосинкліналей лише зароджувалася, а тектоніка плит існувала як гіпотеза дрейфу континентів А. Вегенера. Тому уявлення В. Вернадського про будову земної кори, зокрема літосфери як верхнього її шару, були далекі від сучасних. Тим не менше, вчений зробив спробу виявити деякі закономірності поширення мінералів у твердій оболонці Землі відповідно до тогочасних уявлень, бо вважав, що класифікація дає змогу розставити утворені в природі тіла серед інших і таким чином точніше і повніше зрозуміти їхню природу і характер процесів, що призвели до їх утворення. "Наблюдение в природе выступает для минералога на первый план, и среди этих наблюдений особое значение получает изучение *законностей* сочетания продуктов химических реакций Земли — минералов и их парагенезисов" [1, с. 325. Курсив авт.]. На думку В. Вернадського, хімічна класифікація мінералів переслідує також

ще одну, вужчу мету,— вона повинна дати зручну схему процесів, унаслідок яких утворився мінерал, виявити "закономірності земної хімії".

**Мінералоутворення в оболонках літосфери.** Відповідно до своїх уявлень учений поділив літосферу на три термодинамічні оболонки, кожна з яких є особливою щодо домінування величин температури і тиску, хімічного складу і фізичного стану речовини. Верхня (разом з тропо- і гідросферою) утворює кору вивітрювання. Для цієї оболонки властиві низькі температура і тиск. Вона виділяється також за фізичним станом речовини. Саме тут знаходяться колоїдні системи і аморфні тіла. Друга оболонка — область метаморфізму — тісно пов'язана з циркуляцією вод. Водні розчини існують у верхній її частині, у нижній вони відходять на другий план, хімічні реакції тут відбуваються під тиском. У третій оболонці — магматичній — високі і тиск, і температура, речовина втрачає властивості твердого тіла. У тісному зв'язку з термодинамічними перебувають хімічні оболонки, хоча їхні межі перекриваються. У верхній, осадовій, головна роль належить механічним і хімічним відкладам. Другу хімічну оболонку, яка охоплює низи метаморфічної і верхи магматичної, вчений називає гранітною. Третю хімічну оболонку, для якої характерні підвищений вміст Fe і Mg та понижений Al і Si, класифікує як базальтову. Щодо глибших шарів землі, то "допустимо, что внутри земного шара мы имеем область химического бездействия или область таких химических реакций, скорость которых чрезвычайно мала..." [3, с. 322].

Для кожної оболонки характерні свої мінерали. Ті самі хімічні елементи дають у різних оболонках інші мінерали. Мінерали, стійкі в одній оболонці, нестійкі в іншій. Кожний мінерал може існувати незмінно допоки він перебуває в умовах свого утворення. Перехід з однієї оболонки в іншу призводить до заміни одних мінералів іншими. Звідси практичний результат. Гірничі справи й пошуки корисних копалин, звідки мінералоги віками черпали свій головний матеріал для наукової роботи, отримують віддачу у вигляді виявленої послідовності мінералоутворювальних процесів, чіткої прив'язки конкретної руди до певної хіміко-термодинамічної оболонки.

**Геологічний час і мінералоутворення.** Не оминув В. Вернадський проблеми впливу геологічного часу на утворення мінералів, хоча отримав дещо суперечливий результат. З одного боку, його дані показують, що найглибші докембрійські осадові відклади, метаморфізовані чи майже незмінні, всюди і протягом тривалого часу дають ті самі комплекси мінералів. Тобто процеси, що відбувались у верхніх шарах літосфери, не змінювалися за доступний для вивчення геологічний час і не зміню-

вались кількісно, інакше це неминуче відбилося би у складі утворених мінералів. Так само не виявлено змін щодо складу масивних (магматичних) порід, продуктів жильних і контактних процесів. Звідси вчений робить висновок, "что обобщения, которые мы можем теперь сделать <>, относятся не только к нашей геологической эпохе, но имели место и в течение всей доступной научному изучению ее истории. Условия генезиса и изменения минералов за это время не изменились" [1, с. 64].

Водночас висновок про незмінність процесів характеризує лише загальні риси явищ. У конкретних випадках хімічні реакції в земній корі, тобто фізико-хімічні умови утворення мінералів, змінювались у часі і проходили різні стадії, на загал не схожі між собою. "Оболочки меняются в размерах, смещаются и перемещаются в течение геологического времени" від археозою до наших днів у межах декількох мільярдів років [3, с. 326]. Зазначимо, що за тогочасними даними цей період визначали в 1,2—1,4 млрд рр. "В целом ряде случаев мы замечаем на Земле известную *периодичность* в образовании тех или иных химических соединений, повторяемость условий, благоприятных и неблагоприятных для их выделения" [1, с. 66]. Як приклад учений наводить масове утворення льоду в пермо-карбоні і плейстоцені, кам'яного вугілля в пермо-карбоні і юрі, що він пов'язує суто з фізико-географічними умовами земної поверхні. А також декілька золоторудних епох, активне утворення мінералів міді в пермську епоху, родовищ срібла в тріасову, які вже не в змозі пояснити одними фізико-хімічними умовами поверхні.

Одночасно В. Вернадський відмічає, що є багато прикладів, коли який-небудь мінерал має визначені часові і просторові рамки в історії Землі. Серед інших він привертає увагу до кріоліту, виняткові умови утворення якого не повторилися в інші епохи, до мізерного числа мінералів І і Br, "випаровування" сірки та інших мінералів з часом. Нині нам відоме виняткове значення для мінералоутворення появи вільного Оксигену, беззаперечним є факт відсутності знахідок сульфідів Hg і As в докембрійських породах, існують гіпотези щодо Na і K та появи лужного магматизму в геологічній історії [5]. Очевидно також заслуговує на вивчення поведінка мінералів галогенів та інших легких і одночасно летких елементів у геологічних комплексах, на які вчений звернув увагу.

**Циклічні елементи.** До закономірностей мінералоутворення В. Вернадський повертається ще в одній своїй великій праці — "Очерки геохимии", зокрема в розділі про циклічні елементи. Усі природні хімічні елементи, відповідно до їхньої поведінки у геологічних процесах,

учений розділив на шість великих геохімічних груп. Найбільша серед них за числом і масою — група циклічних або органогенних елементів, для яких характерні незворотні хімічні процеси. Їхня геохімічна історія може бути виражена коловоротними процесами (циклами). Кожний елемент у конкретній геосфері утворює характерні для неї сполуки, молекули або кристали, які постійно відновлюються. Після складних змін (руйнації первісних мінералів — Авт.) елемент повертається до первинної сполуки і починає новий цикл, що завершується початковим станом. Ці самі елементи відіграють значну роль у водному середовищі. Цикли властиві не лише таким органогенним елементам як С, О, N, H, P, S, а й низці металів: Fe, Cu, Zn, V тощо. Лише для Zr і Hf ще не підтверджено існування таких циклів. Одночасно "Эти циклы обратимы лишь в главной части атомов, часть же элементов неизбежно и постоянно выходит из круговорота. Этот выход закономерен, т. е. круговой процесс не является вполне обратимым" [4, с. 278].

Не можна не помітити, що ідея В. Вернадського про циклічні елементи додає аргументів теорії тектоніки плит, хоча сама теорія здобула панівне становище лише в останні десятиріччя.

**Висновок.** Нині у світі відомо вже майже 6 тис. мінеральних видів, що дає набагато більше можливостей для виявлення закономірностей поширення мінералів у літосфері. Ми отримали пряму й непряму змогу заглянути у глибші шари земної кори, розширилися наші знання про будову земної кори і мантії, на 4 млрд рр. назад прослідкована історія геологічних відкладів. Можна лише дивуватися далекоюсяжності вченого, який, спираючись на обмежений обсяг даних, зумів все-таки виявити деякі закони земної хімії.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського. Том 5. Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського. Київ, 2012. 829 с.
2. Лазаренко Е.К. Опыт генетической классификации минералов. Киев: "Наукова думка", 1979. 316 с.
3. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. IV. Кн. 1. Москва: Изд-во АН СССР, 1959. 624 с.
4. Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського. Том 7. Праці з геохімії та радіогеології. Кн. 1. Київ, 2012. 824 с.
5. Павлишин В.І., Черниш Д.С., Кульчицька Г.О., Матковський О.І. Деякі закономірності взаємозв'язку генезису та розподілу мінералів у надрах. *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 4. С. 22—34. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.04.022>

## **СПЕКТРОСКОПІЧНІ ПАРАМЕТРИ ЦИРКОНУ ІЗ КІМБЕРЛІТІВ ЯКУТСЬКОЇ АЛМАЗОНОСНОЇ ПРОВІНЦІЇ**

*Лушако Т.М., Ільченко К.О., Мацюк С.С., Таращан А.М.*

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, lupashkot@ukr.net

## **SPECTROSCOPIC PARAMETERS OF ZIRCON FROM KIMBERLITES OF THE YAKUTIAN DIAMOND-BEARING PROVINCE**

*Lupasko T.M., Ilchenko K.O., Matsyuk S.S., Taraschan A.M.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, lupashkot@ukr.net

The zircon of three kimberlite pipes — diamond-bearing Mir and diamond-free Slydyanka and Pyatnytsia and placers of the Ebelakh River was studied by the photoluminescence and infrared spectroscopy methods. Three main groups of crystals are distinguished according to the concentration of own structure defects — centers on  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and HREE impurity ions, and features of the  $\text{OH}_n$ -defects composition. A comparative analysis of spectroscopic parameters made it possible to identify a set of zircon types, characteristic for each of kimberlite tubes studied.

Робота присвячена вивченню методами фотолюмінесценції (ФЛ) та інфра-червоної (ІЧ) спектроскопії циркону з колекції, зібраної С.С. Мацюком підчас польових робіт (1976—1988) на території Якутської алмазоносною провінції (ЯАП, Сибірська платформа, РФ) [1]. Короткопризматичні кристали циркону і їхні ксеноморфні уламки повсякчас фіксуються в основній масі кімберлітів і розсипищ. Однак відсутність циркону у складі парагенетичних асоціацій мінералів алмазоносних глибинних ксенолітів вказує на нерівноважність умов кристалізації і ставить під сумнів його сингенетичну природу. З метою виявлення генетичної інформативності спектроскопічних параметрів, що відображають відмінності у структурі циркону за різних умов його кристалізації, були проаналізовані склад і концентрація оптично активних центрів (ОАЦ) і  $\text{OH}_n$ -дефектів у зразках із трьох кімберлітових трубок — алмазоносною Мир (Малоботуобінський район) і неалмазоносних Слюдянка і П'ятниця (Куойксько-Беєнчимський район) та алювіального розсипища р. Ебелях (Анабарський район) [1—6]. Досліджено плоско-паралельні поліровані пластинки, виготовлені з кристалів циркону розміром 0,5—10 мм,

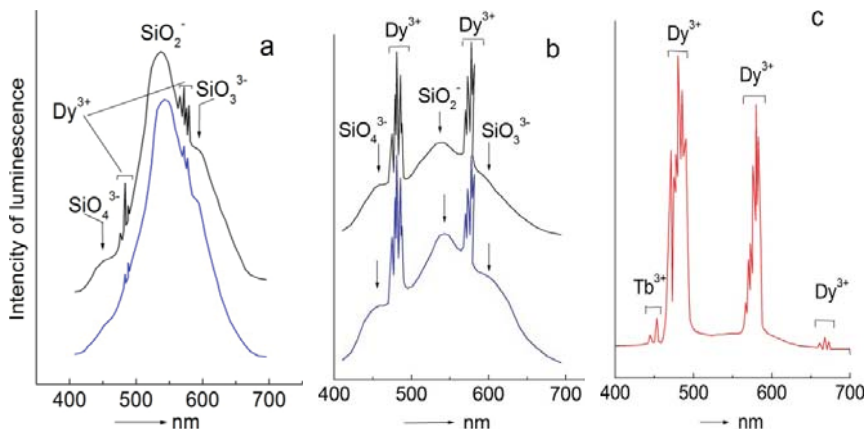


Рис. 1. Спектри ФЛ циркону I (а), циркону II (b) і циркону III (c) ЯАП

орієнтовані паралельно кристалографічній осі *c* за коноскопичними фігурами під мікроскопом МІН-8. Кристали забарвлені у різні відтінки жовтого кольору, але трапляються безбарвні, світло-рожеві та оливкові.

У спектрах ФЛ циркону у діапазоні 460—700 нм (мікроспектрофлуориметр "Люам-1") за УФ-збудження ( $\lambda = 365$  нм) і 300 К фіксуються три смуги ОАЦ на власних дефектах структури типу  $[\text{SiO}_m]^{n-}$  і лінії випромінювання HREE ( $\text{Dy}^{3+}$ , інколи  $\text{Tb}^{3+}$ ). Це смуги центрів:  $\text{SiO}_4^{3-}$  (450 нм, зарядова компенсація за рахунок  $\text{OH}^-$ -груп),  $\text{SiO}_2^-$  (540 нм, дивакансія кисню з компенсацією заряду вакансіями  $\text{Zr}^{4+}$ ), і  $\text{SiO}_3^{3-}$  (600 нм, вакансія кисню, стабілізована іонами  $\text{Y}^{3+}$  в позиції  $\text{Zr}^{4+}$ ). Їхня інтенсивність у спектрах змінюється від зразка до зразка, але за постійного домінування смуги  $\text{SiO}_2^-$ . Чітка структура ліній іонів HREE у спектрах ФЛ і наявність у ІЧ-спектрах вузьких смуг двофонових коливань зв'язків Si—O тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (діапазон 1350—2050  $\text{cm}^{-1}$ ) і трифонових коливань (2600—2900  $\text{cm}^{-1}$ ) свідчать про високий ступінь кристалічності циркону. Для кожного кристала концентрація центрів  $\text{Dy}^{3+}$  оцінена за суб'єктивною шкалою зміни інтенсивності ліній у спектрах ФЛ: дуже низька (сліди), низька (+), висока (++) і дуже висока (+++). За цією шкалою "дуже низька" концентрація  $\text{Dy}^{3+}$  у зразках циркону приблизно у 10 разів менша, ніж у зразках з "високою", і в 20 разів, ніж — з "дуже високою", а досліджувані об'єкти за вмістом HREE у цирконі розташовуються у ряд: трубка Мир ( $\text{Dy}^{3+}$ : сліди) → трубка Пятниця ( $\text{Dy}^{3+}$ : сліди, +, ++ ) → трубка Слюдянка ( $\text{Dy}^{3+}$ : +, +++;  $\text{Tb}^{3+}$ ) → розсипище р. Ебелях ( $\text{Dy}^{3+}$ : +, +++).

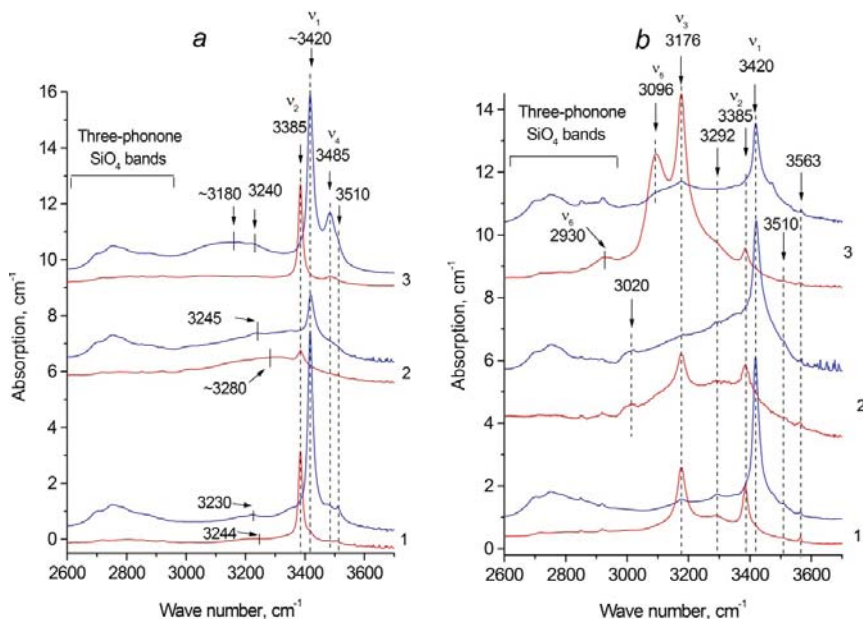


Рис. 2. Поляризовані ІЧ-спектри циркону І (а) і циркону ІІ (б) ЯА

За кольором ФЛ і конфігурацією ФЛ-спектрів (рис. 1) кристали циркону розділяються на три головні групи. Група І — найчисленніша (кілька десятків зразків), а група ІІІ — найменша (перший десяток). Циркону І притаманна світло-жовто-зеленувата ФЛ, концентрація  $\text{SiO}_3^{3-} > \text{SiO}_4^{3-}$  (рис. 1, а). ФЛ циркону ІІ — жовта різних відтінків, концентрація  $\text{SiO}_4^{3-} > \text{SiO}_3^{3-}$  (рис. 1, б). Концентрація  $\text{Dy}^{3+}$  (сліди, +) у цирконі І значно менша, ніж у цирконі ІІ (+, ++). За ФЛ і оптико-спектроскопічними параметрами [3], кристали циркону І подібні до кристалів із інших високоосновних магматичних утворень (наприклад, з карбонатитів Чернігівського масиву Українського щита). Циркон ІІІ — рожева ФЛ; дуже інтенсивні лінії  $\text{Dy}^{3+}$  і  $\text{Tb}^{3+}$  у спектрах свідчать про збагачення *REE* (рідкісноземельний різновид) (рис. 1, с).

Поляризовані (Е с, Е  $\perp$  с) ІЧ-спектри у діапазоні 1200—7000  $\text{cm}^{-1}$  циркону одержано за допомогою FTIR спектрофотометра Bruker IFS 66v (накопичення 256 сканів). Різна кількість відмінних за спектральними характеристиками смуг поглинання, зафіксована у діапазоні 3000—3800  $\text{cm}^{-1}$  ІЧ-спектрів усіх зразків, засвідчує присутність у структурі циркону оксиген-гідрогенних дефектів  $\text{OH}_n$  [2, 6—7]. За характером спектра більшість



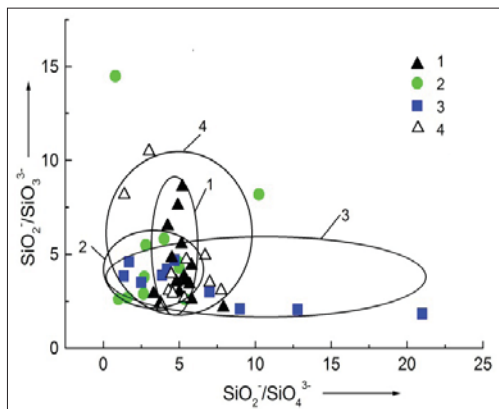


**Рис. 3.** Розподіл циркону з алмазонасний Мир (1) і неалмазонасний Слюдянка (2) і П'ятиця (3) та алювіального розсипища р. Ебелях (4), ЯАП

зразків циркону об'єднується у дві групи, які співпадають з групами I і II, виділеними за ФЛ параметрами. Для спектрів циркону I характерний дублет вузьких інтенсивних смуг  $\nu_1$  та  $\nu_2$  з частотами  $\sim 3420$  (E. c) та  $3385 \text{ cm}^{-1}$  (E  $\perp$  c), відповідно (рис. 2, a). Звичайно ці смуги супроводжуються значно слабшими смугами  $3470\text{—}3567 \text{ cm}^{-1}$ , активними в обох поляризаціях. У ІЧ-спектрах циркону II присутня ще одна вузька інтенсивна смуга  $\nu_3$   $3176\text{—}3180 \text{ cm}^{-1}$  (E  $\perp$  c > E. c) та ширша —  $\nu_4$   $3291 \text{ cm}^{-1}$  (E  $\perp$  c, E. c) (рис. 2, b, криві 1).

Л. Наздала зі співавторами [6] вважають, що окисен-гідрогенні дефекти у кристалічному цирконі представлені виключно ОН-групами різної локалізації, які входять до структури зі збагаченого водою середовища у процесі кристалізації, задля зарядової компенсації структурних дефектів за умов гетеровалентного ізоморфізму. Однак у спектрах частини зразків груп I і II основні вузькі смуги ОН-груп часто перекриваються значно ширшими смугами (діапазон  $3300\text{—}3000 \text{ cm}^{-1}$ ) різної інтенсивності, які можуть бути віднесені до поглинання молекул структурно зв'язаної води  $\text{H}_2\text{O}_{str}$  (рис. 2, a і b, криві 2) [2].

В ІЧ-спектрах трьох зразків циркону, за ФЛ-параметрами віднесених до рідкісноземельного різновиду (група III), в області поглинання дефектів  $\text{OH}_n$ , окрім вузьких смуг, характерних для спектрів циркону II, спостерігаються дві додаткові смуги — дуже інтенсивна з частотою  $3096 \text{ cm}^{-1}$  і значно слабша з частотою  $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$  (обидві E  $\perp$  c > E. c) (рис. 2, b, криві 3). Співвідношення інтенсивності смуг  $3178$  (E  $\perp$  c) і  $3098 \text{ cm}^{-1}$  у спектрах різних зразків змінюється. Імовірно, ці смуги пов'язані з коливаннями ОН-груп, що заміщують атоми Оксигену у тетрадрах  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , розташованих поруч з одним чи двома трохвалентними атомами REE чи Y за значної їх концентрації [6].



Порівняльний аналіз спектроскопічних параметрів циркону показав, що у трубці Мир зафіксований виключно циркон І. У трубці Слюдянка і розсипищі Ебелях він складає трохи більше 50 % від загальної кількості зразків, а у трубці П'ятниця — лише 20 %. Циркон ІІ, навпаки, найбільш поширений у трубці П'ятниця — >50 %, а у трубці Слюдянка і розсипищі Ебелях його близько 10 %. Циркон ІІІ в мізерній кількості трапляється в усіх об'єктах (окрім трубки Мир). У розсипищі Ебелях виявлений циркон і з іншими спектроскопічними параметрами, що вказує на його полігенну природу [2, 3].

Однаковий набір виділених типів циркону у трубках Слюдянка і П'ятниця вказує, що до ультраосновного комплексу кожної з них входять породи, близькі за складом і умовами кристалізації. Це підтверджується і результатами петрохімічного дослідження кімберлітів Якутської кімберлітової формації (2500 силікатних аналізів), за якими до її складу входять певні групи порід, присутні у кожній трубці [1].

За основу генетичної інтерпретації ОАЦ циркону взято емпіричні співвідношення концентрації власних дефектів структури —  $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_3^{3-}$  і  $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_4^{3-}$ . Параметр  $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_3^{3-}$  є геохімічним індикатором зміни режиму  $f\text{O}_2$ , за визначальної ролі  $\text{CO}_2$  у флюїдах, а  $\text{SiO}_2^- / \text{SiO}_4^{3-}$  — вмісту води у системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ . Незначна варіабельність цих параметрів властива циркону І трубки Мир (рис. 3, поле 1) зумовлена однорідним характером мантійного флюїду і петрохімічним складом кімберлітів [5]. Спектроскопічні параметри циркону з трубок Слюдянка і П'ятниця, порівняно з цирконом трубки Мир, свідчать про його кристалізацію за вищих  $f\text{O}_2$  і вмісту води у флюїдах. Імовірно, формування кімберлітів цих трубок пов'язано з розплавами верхньої мантії інших рівнів глибини і ступенів диференційованості [4, 5]. Оскільки поля фігуративних точок циркону з трубок Слюдянка і П'ятниця перекриваються лише частково (рис. 3, поле 2 і 3), можна припустити неоднорідність складу кімберлітів і в межах одного Куойксько-Беєнчимського району. Циркон з трубки П'ятниця, за спектроскопічними параметрами, кристалізувався за більших варіацій значень температури і тиску води у флюїдах.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Василенко В.Б., Кузнецова Л.Г. Петрохимическая модель Кимберлитовой формации Якутии. *Геология и геофизика*. 1986. № 7. С. 85—98.
2. Ильченко Е.А. О гидроксил-содержащих цирконах из кимберлитов и кимберлитоподобных пород. *Минерал. журн.* 1994. 16, № 1. С. 46—62.

3. Мацюк С.С., Зинчук Н.Н. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. Москва: Недра, 2001. 280 с.
4. Соболев В.С. Строение верхней мантии и способы образования магмы. 13-е чтен. им. В.И. Вернадского. Москва: Наука, 1973. С. 34.
5. Соболев Н.В., Харьков А.Д., Похиленко Н.П. Кимберлиты, лампроиты и проблема состава верхней мантии. Геология и геофизика. 1986. № 7. С. 18—27.
6. Nasdala L., Beran A., Libowitsky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ). *American Journal of Science*, 2001. 301. P. 831—857.
7. Woodhead J. A., Rossman G. R. and Thomas A. P. Hydrous species in zircon. *Amer. Miner.* 1991. 76. P. 1533—1546.

УДК 54.057.549.67

## НАДКРИТИЧНИЙ ФЛЮЇДНИЙ СИНТЕЗ І СТРУКТУРА НОВОГО КУБІЧНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ЦЕОЛІТУ KFI З ГІБРИДНОЮ SP3/SP2

**Малоштан С.М.<sup>1</sup>, Покропивний А.В.<sup>2</sup>, Смоляр А.С.<sup>1</sup>,  
Куц В.А.<sup>3</sup>, Бархоленко В.О.<sup>1</sup>, Гурін В.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, scftechnology1@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України,  
м. Київ, Україна

<sup>3</sup>Інститут магнетизму НАН України, м. Київ, Україна

## SUPERCRITICAL FLUID SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A NEW CUBIC CARBON ZEOLITE KFI WITH HYBRID SP3/SP2

**Maloshtan S.M.<sup>1</sup>, Pokropivny A.V.<sup>2</sup>, Smolyar A.S.<sup>1</sup>,  
Kuts V.A.<sup>3</sup>, Barcholenko V.O.<sup>1</sup>, Gurin V.G.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, scftechnology1@ukr.net

<sup>2</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine,  
Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Institute of Magnetism of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Carbon nanocrystals associated with the "cubic graphite" phase were synthesized using the fluid synthesis method at a pressure of up to 200 MPa and a temperature of 500-700 °C from carbon black as a precursor. According to the results of experiments, methods of experimental electron diffraction and MRSA measurements, as well as ab initio calculations, it was proved that the carbon phase is cubic with lattice parameters ~8.95 Å with

space group Im-3m. The crystal structure is proposed as a carbon zeolite with a KFI topology consisting of 96 atoms per unit cell with sp<sup>3</sup> hybridization and hybrid sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> bond types. The latter is more stable by 0.22 eV per atom, is a semiconductor with a direct band gap of 2.6 eV, with a density of 2.39 g/cm<sup>3</sup> and a high hardness of 30.8 GPa.

З початку ХХІ ст. ми вступили в еру вуглецевих алотропів [1]. Серед цих широких спектрів вуглецевих структур нині відомі лише чотири алотропи вуглецю з кубічною симетрією. Два з них — добре відомі алмаз і фулерит. Інші — кубічний графіт [2] і кубічний С8 [3]. Їхні структури були запропоновані як вуглецеві цеоліти LTA [4] і SOD [5] відповідно. Інші можливі структури є гіпотетичними.

У цій роботі ми повторно досліджуємо структуру кубічного графіту на основі нового електронного дифракційного експерименту та *ab initio* обчислення вуглецевих цеолітів із доступної бази даних структур [6]. Кубічний графіт був синтезований нами надкритично-флюїдним методом [4] за тиску 180 МПа і температурі 500—700 °С із сажі як прекурсору. Отримані зразки досліджено методом електронної дифракції на просвічувальному електронному мікроскопі (ТЕМ) Philips ЕМ-400Т з прискорювальною напругою 100 кВ. Отримані дифрактограми різних орієнтацій електронних пучків представлені на рис. 1. Рис. 1, а відрізняється від рис. 1, b додатковим скручуванням в одній площині. Рефлекси другого порядку також можна побачити в нижній частині рис. 1, c. З цих моделей нова кубічна елементарна комірка визначається як  $8,95 \pm 0,15 \text{ \AA}$  замість старого значення  $5,545 \text{ \AA}$ .

Яка тоді кристалічна структура досліджуваних зразків? Спочатку ми вибираємо набір можливих кубічних структур цеоліту з наявного атласу типів каркасів [6]. Лише чотири структури знаходяться в діапазоні параметрів елементарної комірки синтезованого зразка. Три з них, BSV, JST і MTN, визнані непридатними через трикутники та п'ятикутники в їхніх

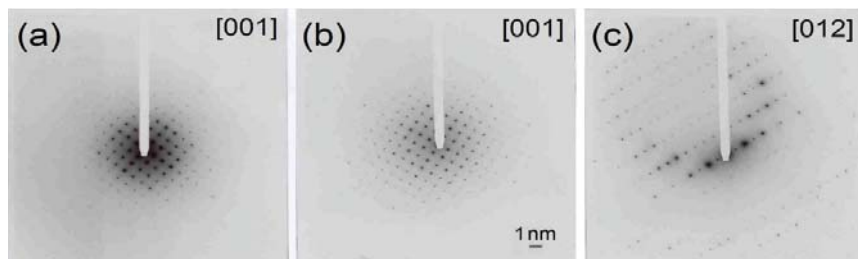


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків у проекціях [001] (a, b) та [012] (c). Масштабна шкала однакова

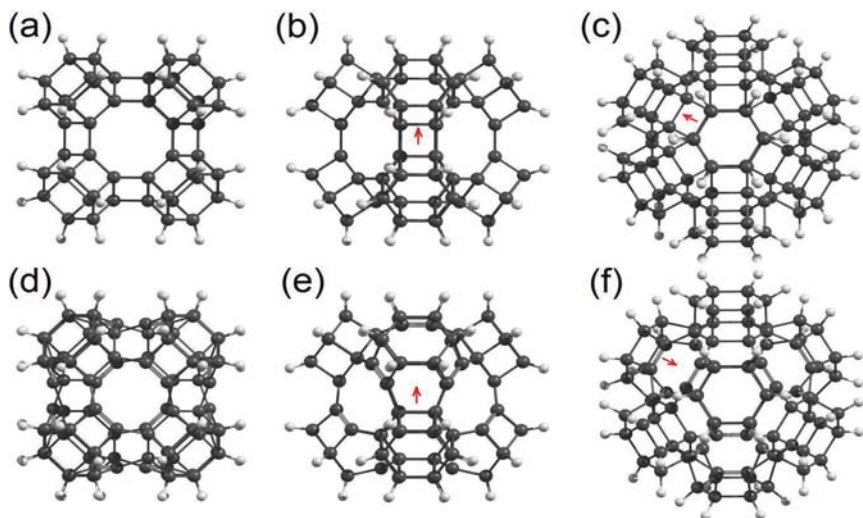


**Рис. 2.** Структура оптимізованих елементарних комірок  $sp^3$  (a—c) і гібридного  $sp^3/sp^2$  (d—f) вуглецевого цеоліту KFI в проєкціях [001] (a, d), [011] (b, e) і [111] (c, f). Атоми Карбону та Гідрогену показані темно-сірим і світло-сірим відповідно. Стрілки вказують на основну різницю між двома структурами, а саме перетворення 4-4 одиниць на 6 одиницю

структурах. Ці типи не характерні для кристалів вуглецю порівняно з силкатами Al і Si. Єдина топологія цеоліту KFI з хорошою симетрією  $Im\bar{3}m$  корелює з вуглецем. Цей тип цеоліту складається з восьми 6-6 призм як вторинних будівельних одиниць з Т-атомами як окремими атомами вуглецю замість  $SiO_2$  у справжніх цеолітах. Призми з'єднані між собою двома зв'язками або квадратами (в базовій структурі  $sp^3$ ).

По-друге, розрахунок кластера виконується за допомогою коду GAMESS [7] на рівні теорії RHF-6-31g. Кластер розраховується як окрема елементарна комірка з додаванням водню замість "обвисаючих" зв'язків як імітація періодичних граничних умов, див. рис. 2.

У результаті ми знайшли нову елементарну комірку ( $\sim 8,95 \text{ \AA}$ ) і нову кристалічну структуру (топологія KFI) для нового алотропу вуглецю, який можна було б назвати ауститом [2]. Структура з гібридними типами зв'язку стабільніша на  $0,22 \text{ eV}$  на атом, є напівпровідником із прямою забороненою зоною  $2,6 \text{ eV}$ , з щільністю  $2,39 \text{ г/см}^3$  і має високу твердість  $30,8 \text{ ГПа}$ . Цей новий матеріал можна використовувати в електроніці і для зберігання таких елементів як водень.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Hirsch A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*. 2010. № 9. P. 868—871.
2. Aust R.B., Drickamer H.G. Carbon: A new crystalline phase. *Science*. 1963. № 140. P. 817—819.
3. Matyushenko N.N., Strelnitskii V.E., Gusev V.A. A dense new version of crystalline carbon  $C_8$ . *JETP Lett.* 1979. № 30. P. 199—202.
4. Pokropivny V.V., Smolyar A.S., Pokropivny A.V. Structure of "cubic graphite": Simple cubic fullerite  $C_{24}$ . *Phys. Solid State*. 2004. № 46. P. 392—394.
5. Pokropivny A.V.  $C_8$  phase": Supercubane, tetrahedral, BC-8 or carbon sodalite. *Volz. Phys. Status Solidi*. 2021. № 249. P. 1704—1708.
6. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types. Amsterdam: Elsevier, 2007.
7. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., and Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. № 14. P. 1347—1363.

УДК 549.0

## В.І. ВЕРНАДСЬКИЙ І СУЧАСНА ПРИКЛАДНА МІНЕРАЛОГІЯ

**Павлышин В.І., Чернієнко Н.М.**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка

НАН України, м. Київ, Україна,

V.I.Pavlyshyn@gmail.com; nata.cherniyenko@gmail.com

## V.I. VERNADSKY AND MODERN APPLIED MINERALOGY

**Pavlyshyn V.I., Cherniyenko N.M.**

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, V.I.Pavlyshyn@gmail.com; nata.cherniyenko@gmail.com

Volodymyr Ivanovich Vernadsky is an outstanding scientist, founder of the Ukrainian Academy of Sciences. Along with the development of theoretical mineralogy, the scientist made a significant contribution to the practical implementation of new scientific ideas and concepts, in particular — the development of applied mineralogy, in which he saw an effective lever of influence for the development of all scientific directions in mineralogy. Today, as V.I. Vernadsky dreamed, modern applied mineralogy is a complex multifunctional section of mineralogy, which is experiencing intensive multifaceted development, which is stimulated, on the one hand, by powerful methodical possibilities of mineral research, and on the other hand, by the expansion of the sphere of use of mineral raw materials and its materials.

Найавторитетнішою фігурою у справі підготовки та створення в 1918 р. Української академії наук (УАН) був академік В.І. Вернад-

ський — видатний мислитель і натураліст, фундатор нових дисциплін і наукових напрямів, історик і організатор науки, "самый крупный минералог мира" [1, с. 7]. Зазвичай саме цей образ вченого найбільше запам'ятовувався кожному з нас. Однак жив і діяв В.І. Вернадський, який, поряд з розвитком теоретичної мінералогії, зробив вагомий внесок у практичну реалізацію наукових ідей й концепцій, зокрема в розвиток **прикладної мінералогії**.

Трошки історії. У *"Записці В.І. Вернадського до Комісії для вироблення законопроекту про організацію Музею та Інституту мінералогії при УАН"*, написаній українською мовою в липні-серпні 1918 р., йдеться про важливі новаторські для України організаційні ідеї [2]. Створення Музею, на думку В.І. Вернадського, надзвичайно актуально ще й тому, що Україна стоїть перед необхідністю ефективного використання природних ресурсів. Тому при Музеї повинен існувати **відділ прикладної мінералогії**, в якому будуть зібрані всі корисні копалини та руди України.

В.І. Вернадському належить також ідея створення в УАН **кафедри прикладної геології й мінералогії**, на яку покладено тоді чимало завдань: розробка проблем, які стосуються практичного використання рудних і нерудних корисних копалин, вивчення напрацювань мінералогії, петрографії й фізичної геології, що мають прикладне значення тощо. Увагу рекомендовано було зосередити на першорядному питанні — з'ясуванні походження кожного корисного мінералу. Тому традиційне вивчення корисних копалин повинно супроводжуватися штучним отриманням відповідних мінералів у лабораторіях. Приділено також увагу завданням кафедри стосовно дослідження тих геологічних процесів, які так чи інакше позначаються на житті людини, наприклад, процесів вивітрювання, зсувів, мінеральних джерел тощо. У зв'язку з цим **Кафедра прикладної геології й мінералогії** буде зобов'язана знаходитися у тісному контакті з трьома установами УАН — **Кафедрою мінералогії, Мінералогічним музеєм, Мінералогічним інститутом**, а також розвивати співробітництво з іншими кафедрами УАН та з Геологічним комітетом.

Ось така стисла була нова для України концепція В.І. Вернадського стосовно започаткування і розвитку в Україні прикладних геологічних наук. Зрозуміло, що громадянська війна та інші проблеми України не сприяли розбудові УАН, її установ, тому В.І. Вернадський як геолог здійснює ще один потужний крок, спрямований на об'єднання науковців України — заснував **Комісію з вивчення природних багатств України**. До роботи в ній було запрошено п'ять відомих геологів — В.І. Вернадсько-

го, П.А. Тутковського, І.І. Гінзбурга, Б.Л. Лічкова, В.І. Лучицького. Але не судилося зреалізувати неймовірно актуальні й амбітні плани цієї Комісії.

З історії знаємо, що В.І. Вернадський перейнявся проблемами прикладної мінералогії й за межами України. Зокрема, відомо, що він особливо переймався долею мінералогії в Росії у кризові 20—30-ті рр. ХХ ст., коли, на його думку, поряд з теоретичними проблемами постав *"цикл великих і цікавих завдань різко інакшої логічної категорії. Це проблеми прикладної мінералогії"* [3, с. 23]. Розуміючи, що перехід мінералогії на нові щаблі розвитку та висування її на рівень державних завдань з позицій чистої науки навряд чи можна здійснити, вчений вбачає в прикладній мінералогії ефективний важіль впливу на прискорення в мінералогічній науці: *"Хоча sub aeternitatis" (з погляду вічності) досягнення чистої науки, що зрушують на новий вищий рівень людську думку, по суті є істотно більш значущими і, зрештою, в історії планети і людства потужнішими за найвеличніші здобутки прикладного значення, — у теперішньому житті, для сучасників, суттєво більше важать великі досягнення прикладного знання"* [3, с. 24]. Вважаємо, що варто дослухатися до ідеї висунення і в наш час на передній план прикладної мінералогії як стимулу розвитку всіх наукових напрямів мінералогії [4]. У часи діяльності В.І. Вернадського сфера застосування прикладної мінералогії зводилася здебільшого до мінералогічного обслуговування вчення про корисні копалини. Нині, як і мріяв В.І. Вернадський, сучасна прикладна мінералогія істотно ширша і є складним багатофункціональним розділом мінералогії [5]: *"Сучасна прикладна мінералогія — комплексний напрям, покликаний напрацьовувати наукові засади ефективного використання мінералів і мінералогічних знань для пошуку та оцінки родовищ корисних копалин, створення високих економічно прибуткових і екологічно чистих технологій збагачення та переробки мінеральної сировини, розвитку індустрії штучних кристалів; виявлення й обґрунтування нових видів мінеральної сировини, корисних (лікарських) і шкідливих для здоров'я людини властивостей мінералів, оцінки декоративних якостей мінеральних індивідів і агрегатів"*.

Прикладна мінералогія як науковий напрям сформувалася лише в ХХ ст., але коріння її значно глибше і сягає щонайменше часів Г. Бауера (Агріколи). Варто також згадати, що сама мінералогія формувалася в тісній взаємодії з потребами практики гірничої справи, металургії, інших галузей. У цьому процесі наша наука зміцнювалася, диференціювалася, формувались насамперед ті напрями, які сприяли розвитку економіки. Практичне значення мінералів, як основне, залучалось навіть



в дефініцію мінералогії: *"Мінералогія є така наука, яка вчить нас як пропонувати мінерали за їх виглядом, зовнішнім станом, відмінністю від інших тіл, за їх користю і споживанням..."* [6].

Нині прикладна мінералогія переживає інтенсивний різноплановий розвиток, який стимулюється, з одного боку, потужними методичними можливостями дослідження мінералів, а з іншого — розширенням сфери використання мінеральної сировини, її матеріалів; напрацьовується єдина методологія прикладних досліджень, збільшується в них вага методів кількісної оцінки рентабельності мінералів, руд, родовищ. Водночас існує досить істотна розбіжність вчених щодо розуміння структури та термінології прикладної мінералогії. За браком місця ми це питання висвітлювати не будемо, а зацікавлених читачів відсилаємо до опублікованих на цю тему оглядів [5, 7—12] тощо.

На нашу думку в структурі сучасної прикладної мінералогії доцільно виділити й розвивати, відповідно до конкретних вимог практики, такі ще не достатньо усталені десять напрямів досліджень: мінералогічне вивчення родовищ корисних копалин, мінералогічне картування; пошукова (пошуково-оцінкова) мінералогія; технологічна мінералогія й наномінералогічні технології; виявлення нових видів мінеральної сировини; мінералогічне матеріалознавство; технічна мінералогія; мінералогія техногенезу; екологічна мінералогія; мінерали як ліки (медична мінералогія); гемологія і мінералогічна експертиза.

**Мінералогічне вивчення родовищ корисних копалин. Мінералогічне картування.** Основна мета цього напрямку — якомога ґрунтовніше дослідити морфологію, анатомію, дефектність, хімічний (ізотопний) склад, розмір, забарвлення, властивості і розподіл у просторі мінералів, що формують родовище. На засадах цих даних з'ясовується ступінь та природа комплексності родовищ, напрацьовується безвідвальна технологія збагачення та переробки його руд, окреслюється перспектива розвитку й основний показник — рентабельність родовища. Цілком зрозуміло, що недосконало вивчене з мінералогічного боку родовище часто породжує важкі проблеми, наприклад, потрапляють в хвости й гублять там свою якість цінні компоненти, вартість яких може бути більшою, ніж основного компонента; неправильно і з втратою запасів здійснюється дорозвідка родовища; відходи родовища неприпустимо згубно діють на здоров'я людей тощо.

В.І. Вернадський, говорячи про широку базу для вивчення корисних копалин, вважав, що *"їх вивчення не може вестися ні одними геологами, ні*



одними мінералогами; потрібна робота і тих, і інших, а в однаковій мірі і хіміків, але все ж таки ці дослідження неминуче повинні проводитися на мінералогічній основі, а не на геологічній" [3]. Ця думка великого вченого зіграла вагомий роль в розвитку й утвердженні прикладної мінералогії.

Мета мінералогічного картування — систематичне просторово-мінералогічне вивчення регіонів з детальністю, яка відповідає масштабу картування. Внаслідок проведення картування будується мінералогічна карта об'єкта, тобто його просторово-часова мінералогічна модель. Науковою основою мінералогічного картування є взаємопов'язаний комплекс методичних завдань, які вписуються в таку систему [13]: мета — елемент картування — масштаб — генетичний тип об'єкта — площе та об'ємне картування — сітка опробування — число проб (або точок спостереження) — спосіб відбору та вага проб — спосіб обробки мінералогічних проб — вид кількісного або якісного мінералогічного аналізу — спосіб обробки результатів аналізу — спосіб зображення результатів аналізу — економічний чинник (вартість робіт) і терміни їх виконання.

**Пошукова (пошуково-оцінкова) мінералогія.** *"Без систематичного й поглибленого вивчення властивостей мінералів, фізики та хімії мінералів ... неможливо ні зрозуміти процеси, що відбуваються в земній корі, ні науково обґрунтувати пошук корисних копалин"* [14]. Цю ідею тривалий час продуктивно розвивав А.І. Гінзбург, з іменем якого пов'язано впровадження в мінералогію терміну "пошукова мінералогія". Запропоноване ним визначення [8] зрозуміле, але громіздке. Ми пропонуємо стислішу дефініцію: **пошукова мінералогія** — вчення про мінералогічні критерії й методи пошуку та оцінки родовищ корисних копалин. Звідси випливає, що термін "пошукова мінералогія" доцільно сприймати як "пошуково-оцінкова мінералогія".

Під мінералогічними критеріями рудоносності будемо розуміти особливості мінералів і мінеральних асоціацій, які свідчать про дію чинників, що могли сприяти концентрації металовмісних мінералів або утворенню досконалих кристалів у конкретних геологічних об'єктах. Мінералогічні ознаки зруденіння — це безпосередні показники наявності цінних мінералів або їх постійних супутників [15]. Як синонім цього терміну інколи використовується словосполучення "мінералогічні індикатори зруденіння". Терміни "прогноз", "прогнозування" (передбачення) використовується в мінералогії зазвичай в широкому сенсі: науково обґрунтоване передбачення місць можливого знаходження зруденіння. Водночас існує вузький термін "локальний прогноз".

**Технологічна мінералогія й наномінералогічні технології.** Вони покликані інтенсифікувати використання мінеральних ресурсів, яке може здійснюватися декількома шляхами — вилучення з надр максимальної кількості сировини, залученням до засвоєння вже розвіданих в минулі роки родовищ, але визнаних тоді забалансовими, а також сприяти розробці техногенних родовищ.

Технологічна мінералогія розвивається на стику мінералогії, технології й економіки мінеральної сировини [8]. Вона значною мірою будується на технологічних властивостях мінералів і охоплює широке коло питань [10]: проведення великомасштабного мінералогічного картування для створення 3D просторових моделей родовищ і виділення типів і сортів руд, комплексне використання сировини (безвідвальні технології), підвищення вмісту корисних компонентів у рудах за рахунок позбавлення від нерудноносних порід, визначення мінералого-геохімічними методами основних напрямів технологічних досліджень, мінералогічні основи технологічного прогнозу, скерованого на максимально можливе вилучення рудних компонентів, використання направленої зміни властивостей мінералів для покращення технологічних схем, з'ясування на основі вивчення розчинності мінералів можливості застосування підземного вилуговування для розробки родовищ тощо [16].

Нанотехнології — це технології XXI ст., які можна визначити як комплекс фундаментальних та інженерних наук, що інтегрують досягнення мінералогії, фізики, хімії й біології в галузі вивчення наночастинок і скеровані в практичне русло — виробництво нановиробів, наноматеріалів, наноприладів, мікронаномашин, надмалих інтегральних схем, мікрооптоелектронно-механічних систем, нанобіороботів тощо. Маючи поки що скромні досягнення, наномінералогічні технології стосуються здебільшого вилучення важливих ультрадисперсних мінералів з деяких типів руд, насамперед шляхетнометалічних. Фахівці вбачають, що наносинтез мінералів, вирощування наноіндивідів з незвичайними властивостями, створення наномінеральних композиційних матеріалів, нові технології переробки ультрадисперсних руд — один із напрямів входження наномінералогії в технологічну практику.

**Виявлення нових видів мінеральної сировини.** Пошук нових видів мінеральної сировини — споконвічна традиція. До недавнього часу він здійснювався здебільшого стихійно. Із загальної кількості мінеральних видів нині вважаються корисними і використовуються на практиці не більше 8 %. Насправді ж більшість поширених природних мінералів

може мати практичне значення [17]. Немає некорисних мінералів, існує лише невміння їх використовувати.

На процес перетворення колись непотрібних мінералів на промислову сировину впливають певні обставини, а саме: зміна уявлень про поширеність мінералів у природі, усебічне вивчення фізичних і фізико-хімічних властивостей мінералів — провідний чинник, який сприяє залученню нових мінералів у промисловість, відкриття нових рудних мінералів, відкриття у мінералах цінних елементів-домішок, напрацювання ефективних технологічних схем переробки нових видів сировини, вивчення мінералогії нових геосфер, зокрема мінеральних утворень Світового океану. Один показовий приклад: ще не так давно непотрібні цеоліти нині надзвичайно широко використовуються в різних галузях хімічної й нафтохімічної технології, у техніці, сільському господарстві, природоохоронній сфері, медицині, науці тощо. За оцінкою закордонних експертів, широке впровадження цеолітів у практику принесло в другій половині XX ст. найбільший прибуток світовій економіці.

**Мінералогічне матеріалознавство** — новий споріднений з технічною мінералогією напрям прикладної мінералогії [18]. Об'єктами дослідження цього напрямку також є мінерали або їхні штучні аналоги, що використовуються або можуть бути використані як технічні матеріали різного призначення; методи дослідження — насамперед ті, що використовуються в мінералогії. Чи не визначальним моментом тут є те, що мінералогічне матеріалознавство зосереджує свою увагу не на традиційних, а переважно на нових матеріалах для електроніки, волоконної оптики, композитів, технічної кераміки, кристалокераміки, літєвої кераміки, ядерної енергетики тощо. Немаловажне значення в мінералогічному матеріалознавстві має також кон'юнктурний чинник.

**Технічна мінералогія.** У сучасному світі мінерали не лише видобуваються, але й штучно вирощуються у формі кристалів, зернистих агрегатів і матеріалів на мінеральній основі. Штучні мінерали, технологія їхнього вирощування, проблеми підбору та пошуку шихти (вихідної сировини), обробки та ефективного використання є предметом технічної мінералогії, яка зародилася ще в позаминулому столітті. Штучні кристали з корисними для практики фізичними властивостями, особливо ті, які дешевше вирощувати, ніж видобувати (без втрати якості), вивчення їхньої структури, напрацювання нових методів їхнього синтезу є важливим фактором науково-технічного прогресу [12, 19]

**Мінералогія техногенезу.** О.Є. Ферсман [20] запропонував називати техногенезом сукупність геохімічних і мінералогічних процесів,

спровокованих наслідками діяльності людини. Мінералогія техногенезу як окремий напрям зародився і надалі розвивався із 40-х рр. ХХ ст. Наприклад, в Україні нагромаджено у відвалах гірничодобувних підприємств, збагачувальних фабрик й інших виробництв мільярди тонн різноманітних гірських порід, золошлакових відходів, металургійних шлаків тощо, які займають сотні тисяч гектарів родючої землі. Загалом гірничими та іншими роботами на поверхню землі винесено невластиві біосфері глибинні мінеральні парагенезиси. Гігантська природоперетворювальна діяльність землян зумовила сильний перерозподіл речовини планети. Це призвело до істотної зміни хіміко-мінерального складу геологічного середовища, створення нового, незвичного для життя геохімічного фону, збільшення концентрації токсичних компонентів у довкіллі, виникнення проблем освоєння техногенних родовищ. Досвід свідчить, що цілком ліквідувати техногенний мінералоутворювальний чинник не вдається. Тим не менше необхідно шукати способи його мінімізації й гармонійного поєднання з природними чинниками. Без втручання мінералогів ця надзвичайної ваги проблема не може бути вирішена [21]. Отже, утилізація відходів — вельми актуальна, передусім мінералогічна проблема комплексного використання вторинних (техногенних) мінерально-сировинних ресурсів.

**Екологічна мінералогія.** Цей нині дуже актуальний в мінералогії й сучасному суспільстві науково-прикладний напрям покликаний напрацьовувати знання і методологію, які можуть бути використані насамперед для попередження й подолання негативних явищ, пов'язаних з пошуками, розвідкою, видобутком, переробкою і споживанням мінеральної сировини. Центральне питання екологічної мінералогії — взаємодія мінералів і людей. З огляду на це екологічну мінералогію можна розглядати як частину регіональної й прикладної мінералогії, у межах якої з'ясовуються просторові закономірності формування та розподілу в геологічному середовищі біоактивних мінералів, виникнення (поява) та дія яких тісно пов'язані з технічною діяльністю. У наш час потужна діяльність людства поставила під загрозу саме існування життя [22].

**Мінерали як ліки (медична мінералогія).** У далекі часи, наприклад у середньовіччі, прикладна мінералогія була насамперед медичною. Було зібрано чимало відомостей, корисних і сумнівних, щодо лікувальних властивостей природного каміння. Нині стародавня літотерапія у формі медичної мінералогії переживає своє відродження на наукових

засадах. Сучасний стан медичної мінералогії, розвиненої в країнах Сходу, зокрема Китаї, Монголії, Кореї, Індії, неодноразово ілюструвався на різного роду наукових нарадах (Пекін, 1990; Сиктивкар, 1991 тощо). Китайські мінералоги, які напрацювали чимало рецептів і рекомендацій для сучасної медицини, ведуть пошуки й оцінюють ресурси лікувальних мінералів, вважають, наприклад, що в Україні доцільно використовувати мінерали для лікування людей, хвороби яких спричинені аварією на ЧАЕС. Медична мінералогія посідає почесне місце в Казахстані, де досить широко використовуються лікувальні властивості мінералів чорних металів і особливо ефективно й інтенсивно (1500 медичних препаратів) мінералів галогенної формації — галіту, сильвіну, бішофіту, мірабіліту, тенардиту, флюориту тощо.

У медичній мінералогії, як і в медицині взагалі, слід добре знати і пам'ятати "дозове" правило. Наприклад, слаборадіоактивне коштовне каміння, яке за випромінюванням наближено до біологічної дози, наділене лікувальними властивостями. Високорадіоактивне каміння, навпаки, шкідливе для здоров'я. Сучасна медична мінералогія розвивається в таких напрямках: 1) створення препаратів на мінеральній основі; 2) трансформація мінералів для потреб медицини; 3) створення імплантатів; 4) використання даних біомінералогії для синтезу мінералів і конструювання агрегатів; 5) відтворення біомінерального генезису в штучному середовищі.

**Гемологія і мінералогічна експертиза.** Мінералогічна гемологія розглядається як вчення про коштовне (ювелірне) та виробне каміння (каменебарвна сировина), його зовнішню форму та внутрішню будову (анатомію), хімічний склад та фізичні властивості, декоративність, технологію обробки та ошляхетнення. Отже, предмет гемології — коштовне каміння; метод — усебічне вивчення фізичних, хімічних та інших властивостей на тлі глибоких знань історико-культурного змісту; мета — об'єктивне прогнозування якості та вартості коштовностей в їхній повсякденній практиці функціонування як пам'яток культури та обігу капіталів і цінностей [23, 24].

Специфічний напрям прикладної мінералогії — **мінералогічна експертиза** [25]. Вона не має належного методичного забезпечення, здійснюється хаотично, але часто ефективно зі значним економічним ефектом. Водночас ідеться про високий рівень методичних напрацювань у галузі експертизи каміння в пам'ятниках архітектури. Об'єкти та мета мінералогічної експертизи дуже розмаїті — діагностика та походження

контрабандного колекційного матеріалу, судова експертиза, висновки про природу невідомих явищ, з'ясування якихось сторінок історичних подій тощо.

Отже, нині ідея В.І. Вернадського стосовно висунення на передній план прикладної мінералогії, як стимулу розвитку всіх наукових напрямів мінералогії, необхідність ефективного використання природних ресурсів набула нового значення. Високий рівень сучасної прикладної мінералогії, ефективне використання мінералів і мінералогічних знань спроможні не лише забезпечувати пошук, оцінку родовищ корисних копалин, створювати новітні технології збагачення та переробки мінеральної сировини, але виявляти й обґрунтовувати нові види мінеральної сировини, розвивати індустрію штучних кристалів тощо. До того ж напрацьовується єдина методологія прикладних досліджень, збільшується в них вага методів кількісної оцінки рентабельності мінералів, руд, родовищ.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Власов К.В. Владимир Иванович Вернадский. *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*. 1945. № 1. С. 7—9.
2. Історія Академії наук України. 1918—1923. Документи і матеріали. Київ: Наук. думка, 1993. 563 с.
3. Вернадский В. И. Задачи минералогии в нашей стране (1917—1927). *Природа*. 1928. № 1. С. 23—40.
4. Павлишин В. Шляхи розвитку та доля мінералогії України в кризових умовах. Київ, 2021. 40 с.
5. Павлишин В.І., Довгий С.О. Мінералогія. Підручник. Ч. 2. Київ: КНТ, 2013. 528 с.
6. Леман Г. Мінералогія /. Пер. А. Нартова. СПб, 1771. 143 с.
7. Гинзбург А.И. Прикладная минералогия на современном этапе. *Разведка и охрана недр*. 1978. № 10. С. 11—16.
8. Гинзбург А.И., Кузьмин В.И., Сидоренко Г.А. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ. Москва: Недра, 1981. 240 с.
9. Юшкин Н.П. В.И. Вернадский и развитие прикладной минералогии. *Минерал. журн.* 1988. № 2. С. 69—77.
10. Матковський О.І., Пирогов Б.І. Прикладна мінералогія. Навч. посіб. Львів: ВЦ ЛНУ ім. І. Франка, 2002. 285 с.
11. Wenk H.-R., Bulakh A. Minerals: Their Constitution and Origin. Cambridge University Press, 2004. 646 p.
12. Szymański A. Mineralogia techniczna. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1997. 459 p.
13. Юшкин Н.П. Топоминералогія. Москва: Недра, 1982. 288 с.
14. Сидоренко А.В. Вступительное слово на съезде ВМО 18 октября 1976 г. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*. 1977. Вып. 2. С. 129—134.

15. Павлишин В.И., Багмут Н.Н., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Егорова П.М., Кузнецов Г.А., Кульчечкая А.А., Мазыкин В.В., Мельников В.С. Минералогические критерии рудоносности гранитов и пегматитов (на примере месторождений и рудопроявлений Украины). *Минерал. журн.* 1991. № 3. С. 2—23.
16. Ревнивцев В.И. Роль технологической минералогии в обогащении полезных ископаемых. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* 1982. Вып. 4. С. 443—449.
17. Гинзбург А.И. Выявление новых видов минерального сырья — важная задача прикладной минералогии. *Минерал. журн.* 1988. № 1. С. 9—20.
18. Марфунин А.С., Бершов Л.В., Кудрявцева Г.П. Минералогическое материаловедение. *Зап. всесоюз. минерал. об-ва.* 1987. Вып. 3. С. 310—313.
19. Перепелицин В.А. Основы технической минералогии и петрографии. Москва: Недра, 1987. 255 с.
20. Ферсман А.Е. Геохимия. Ленинград: ОНТИ, 1943. Т. 2. 354 с.
21. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). Москва: Наука, 1991. 152 с.
22. Довгий С.О., Павлишин В.І. Екологічна мінералогія України. Київ: Наук. думка, 2003. 150 с.
23. Индутный В.В., Татаринцев В.І., Павлишин В.І., Индутна Т.В., Манохіна Л.В., Татаринцева К.В. Як оцінювати коштовності з дорогоцінних каменів і металів / Відп. ред. В.І. Павлишин. Київ: АЛМА, 2001. 268 с.
24. Баранов П.Н. Геммология. Учебник. Днепропетровск: Металл, 2002. 208 с.
25. Павлишин В.І., Пономаренко О.М., Возняк Д.К., Калініченко А.М., Таран М.М., Хоменко В.М. Гемологія очима мінералогів і фізиків. Київ, 2023. 74 с.

УДК 54.057:[549.2:546.27]

## НАДКРИТИЧНИЙ ФЛЮЇДНИЙ СИНТЕЗ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ І ПОВ'ЯЗАНИХ НЕТРАДИЦІЙНИХ ФАЗ BN З ГРАФІТОПОДІБНИХ BN ЯК ПРЕКУРСОРІВ

**Покропівний А.В.<sup>1</sup>, Малоштан С.М.<sup>2</sup>, Смоляр А.С.<sup>2</sup>, Куц В.А.<sup>3</sup>,  
Кравець А.Ф.<sup>3</sup>, Товстолишкін А.І.<sup>3</sup>, Герасімов Ф.Ю.<sup>4</sup>, Чанк М.<sup>5</sup>,  
Діпмеєр В.<sup>5</sup>, Силенко П.М.<sup>1</sup>, Солонін Ю.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, [scftechnology1@ukr.net](mailto:scftechnology1@ukr.net)

<sup>3</sup>Інститут магнетизму НАН України, Київ, Україна

<sup>4</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ Україна

<sup>5</sup>Мінералогічний інститут Кільського університету, м. Кіль, Німеччина

# SUPERCritical FLUID SYNTHESIS OF CUBIC BORON NITRIDE AND RELATED UNCONVENTIONAL BN PHASES FROM GRAPHITIC BN PRECURSORS

*Pokropivny V.<sup>1</sup>, Maloshtan S.N.<sup>2</sup>, Smolyar A.S.<sup>2</sup>, Kuts V.A.<sup>3</sup>, Kravets A.F.<sup>3</sup>, Tovstolytkin A.I.<sup>3</sup>, Gerasimov A.Yu.<sup>4</sup>, Czank M.<sup>5</sup>, Depmeier W.<sup>5</sup>, Silenko P.M.<sup>1</sup>, Solonin Yu.M.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for problems of materials science of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Institute of magnetism of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>4</sup>G.V. Kurdymov Institute for metal physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>5</sup>Mineralogisches Institut der Universität Kiel, Kiel, Germany

During synthesis in the gas phase under supercritical conditions, dense, intermediate and amorphous phases of BN are formed, which were studied at pressures of 50–200 MPa and temperatures up to 1000 K with h-BN and t-BN as precursors and H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> as liquids. As a result of the experiments, it was proved by the method of electron and X-ray diffraction, FTIR and hardness measurement that the c-BN phase is the main synthesized phase with a conversion degree of at least 20%. We proposed two different mechanisms for the formation of c-BN nanocrystals. The hardness values of the synthesized crystals fill the entire hardness scale: supersoft, soft, normal and hard, characterizing several unconventional phases, including E-BN.

Надкритичний флюїдний синтез є універсальним методом високотемпературного синтезу під високим тиском різних оксидів, сульфідів, нітридів, вуглецевих фаз тощо [1–6] і самоскладання наноматеріалів [7]. Перевага цього методу полягає в тому, що різні гази, які використовують у надкритичному флюїдному синтезі, можуть відігравати роль середовища для створення тиску (He, Ar), розчинника та хімічного реагенту (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> тощо). Розчинна здатність флюїду швидко зростає зі збільшенням тиску, що також важливо для екстракції надкритичним флюїдом. Водночас швидкість росту кристалів у надкритичному середовищі збільшується до 0,1–0,3 мм/год, що принаймні в п'ять разів перевищує таку для гідротермальних методів. Крім того, кристали, отримані з газових фаз, мають високий ступінь досконалості порівняно з кристалами, отриманими з рідкої або твердої фаз.

Відповідно до фазової діаграми нітриду бору, c-BN є стабільною фазою за тиску навколишнього середовища (детальніше див. [4, 8]), також



є можливим перетворення c-BN у графітну форму гексагонального нітриду бору (h-BN). Таким чином, науковий і промисловий інтерес до щільних і нетрадиційних форм BN, включаючи як синтетичні шляхи, так і властивості, буде тільки зростати з часом.

**Метою роботи** є синтез за різних умов у надкритичному флюїдному середовищі та дослідження отриманих зразків нітриду бору.

Обладнання для надкритичного синтезу рідини — це реактори з внутрішнім тримачем для зразків, агрегати для стиснення та очищення газу, систему підігріву, систему автоматичного керування. Обладнання дозволяє створювати за короткий час (0,5—1 год) і підтримувати тривалий час (години, дні) тиск газу до 1 ГПа [1, 5].

У першому досліді як прекурсор використали промисловий h-BN (Запорізький абразивний комбінат, держакціонерне товариство, Україна) і воду як рідину без додаткового тиску газу ( $P \sim 50$  МПа,  $T \sim 1000$  ОК). У другому — вітчизняний турбостратний нітрид бору (t-BN) як прекурсор і воду як рідину з тиском газу азоту ( $P = 0,2$  ГПа,  $T \sim 1000$  ОК). У третьому досліді промисловий ч-BN обробляли за схемою другого досліді.

Картини електронної дифракції отримано за кімнатної температури за допомогою просвічувального електронного мікроскопа (ТЕМ) Philips EM-400T і з прискорювальною напругою 100 кВ. Зразки готували диспергуванням синтезованих кристалітів в етанолі та подальшим осадженням на сітку з отворами [22]. Дифракційні картини оцінювали шляхом вимірювання відстані між парами відповідним чином вибраних взаємних точок або діаметрів кілець на фотографіях. Елементний склад досліджуваних зерен якісно аналізували за допомогою спектрометра, приєднаного до ПЕМ. ІЧ-спектри порошкових зразків вимірювали в області  $5000\text{—}350\text{ см}^{-1}$  за кімнатної температури методом KBr на спектрометрі Bruker IFSS/66v FTIR в умовах вакууму.

Твердість виміряно за кімнатної температури пірамідальним алмазним індентором ПМТ-3 [5]. Більше 20 кристалів з другого експерименту приклеювали до площини напівсферичної цементної матриці зуба з твердістю 6 ГПа, після чого площину, що містить кристал, полірували для подовження доступних квадратів для вдавнення. На кожному з цих кристалів було виконано декілька вимірювань із трьома дискретними значеннями сили навантаження, а саме 0,196, 0,49 та 0,98 Н. Рентгенограми отримували порошковими методами на дифрактометрі ДРОН-2 в діапазоні  $2\text{—}92^\circ$  з кроком  $0,05$  грд.

На основі отриманих результатів можна запропонувати два різних механізми зародження c-BN у рідинах. На першому h-BN перетворюється на r-BN, який надалі перетворюється на c-BN. У цьому випадку переважає прямий механізм дифузії в тверде тіло. При другому h-BN або t-BN розчиняються в флюїдах і перекристалізуються в c-BN за механізмом інконгруентного плавлення. Різницю твердості однієї і тієї ж невідомої фази легко пояснити різницею рівня кристалізації від точки до точки зразка. За прямого переходу ступінь перетворення виявляється нижчим, ніж у разі кристалізації з аморфної фази, що можна пояснити різною кінетикою фазового переходу.

Відсутність w-BN в продуктах синтезу опосередковано підтверджує припущення, що w-BN на відміну від c-BN є метастабільною фазою в обраних параметрах синтезу. Результати показують, що використання рідини (води) як реагенту, так і каталізатора, призводить до зменшення порогового значення тиску зародження c-BN.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Покропивний А.В. Сверхкритический флюидный синтез и возможные свойства "кубического графита". *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2020. № 11 (4). С. 408—416.
2. Соложенко В.Л., Муханов А.В., Новиков Н.В. О РТ-области образования сфалеритового нитрида бора. ДАН СССР. 1989. № 308. С. 131—133.
3. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Novikov N.V. On the cubic boron nitride crystallization in fluid systems. *J.P. Petit. Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004. № 6. P. 3900—3902.
4. Соложенко В.Л. О фазовой диаграмме нитрида бора. ДАН СССР. 1988. № 301. С. 147—149.
5. Покропивний В.В., Смоляр А.С., Покропивний А.В. Флюїдний синтез і структура нової поліморфної форми нітриду бору — гіпералмазного фулбореніту B12N12 (Е-фаза). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. № 49. С. 562—568.
6. Смоляр А.С., Золотаренко О.П., Покропивний А.В. та ін. Флюїдний синтез вуглецевих фаз. *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. 2014. № 12 (4). С. 675—704.
7. Holmes J.D., Lyons D.M., Ziegler K.J. Supercritical Fluid Synthesis of Metal and Semiconductor Nanomaterials. *A European Journal*. 2003. № 9 (10). P. 2145—2151.
8. Will G., Nover G., von der Gonna J. New Experimental Results on the Phase Diagram of Boron Nitride. *Solid State Chem*. 2000. № 154. P. 280—285.
9. Zhigadlo N.D., Czank M., Depmeier W. Phase transitions and twin lamellae in the (Bi, Pb)2223 phase: in situ high temperature electron diffraction studies. *Physica*. 2003. № 400. P. 19—24. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2003.06.001>

**КУЛЯСТИЙ ГРАФІТ  
У ЗАЛІЗНИХ МЕТЕОРИТАХ І Fe, Ni-СПЛАВАХ**

***Семененко В.П., Розко А.М., Шкуренко К.О.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
імені М.П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна, cosmin@i.ua

**GRAPHITE NODULES IN IRON METEORITES  
AND Fe, Ni-ALLOYS**

***Semenenko V.P., Rozko A.M., Shkurenko K.O.***

M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, cosmin@i.ua

A comparison of morphological, structural and chemical characteristics, and probable formation conditions of graphite nodules from iron meteorites and Fe, Ni-alloys is given. In total, the nodules demonstrate general similarity of graphite features and a bulk chemical composition of their iron matrices, including a presence of cohenite in the meteorite and cementite in the Fe, Ni-alloys, as an probable intermediate phase during formation of the graphite. However, a size of the nodules is the main and impressive distinctive property between them. It is concluded, that an incredibly low cooling rate of parent bodies of the iron meteorites, which cannot be reproduced under experiments, and extreme conditions of their evolution in cosmic space definitely affected their structural and probably chemical features, unknown in the graphite nodules from the Fe, Ni-alloys.

Графіт належить до поліхронних наскрізних мінералів, який має як космічне, так і земне походження. На відміну від земного, механізм формування метеоритного графіту є досить дискусійним. Він наявний лише в деяких групах метеоритів і то, за рідкісним винятком, як акцесорний мінерал. Для нього характерні пластинчасті форми поміж силікатних мінералів і кулясті зернисті включення в нікелістому залізі. Найпоширенішою є асоціація графіту з низьконікелевою фазою Fe, Ni-металу (камаситом) в залізних, залізо-кам'яних метеоритах і в енстатитових хондритах.

Нині серед дослідників домінують дві гіпотези щодо умов походження графіту в залізних метеоритах, в яких акцентується увага на сприятливості високотемпературних і високовідновних умов формування графіту та на можливості його вторинного походження внаслідок розпаду когеніту  $[(Fe, Ni)_3C]$  у разі охолодження материнського тіла метеорита.

Оскільки експериментальні роботи є важливою складовою наукових досліджень, то необхідно звернути увагу на подібність морфології

кулястого графіту в залізних метеоритах та у високовуглецевих сплавах заліза — чавунах.

Кулястий графіт виявлений у деяких залізних метеоритах, але найдетальніше він вивчений у знаменитому кратероутворювальному метеориті Canyon Diablo, середній вміст нікелю в якому 6,8 мас. %, а вуглецю, за даними Дж. Вассона і Г. Калліміна, — 1 мас. %. Г.П. Вдовикін відмітив, що вуглець у метеориті знаходиться у наступних формах: елементній, органічних сполук, когеніту, графіту та його високо баричних модифікацій — алмазу, лонсдейліту, кліфтоніту, що утворились унаслідок ударно-метаморфічного перетворення метеориту під час падіння на Землю.

Включення кулястого графіту мають розмір  $\leq 12$  см, на макроскопічному рівні представлені смоляно-чорною дрібнозернистою масою, а на мікроскопічному — компактними агрегатами зерен або субпаралельних іноді віялоподібних пластинок. На жаль, великий розмір кулястих включень графіту та неоднорідність їх розподілу залишають відкритим питання щодо коректного визначення первісного середнього вмісту вуглецю в залізних метеоритах.

Виконане нами сканувальне електронномікроскопічне дослідження поверхні графіту з метеориту Canyon Diablo, що хімічно виділений і зберігається в метеоритній колекції Мінералогічного музею Інституту геології в Парижі, свідчить про його тонкозернисту або пластинчасту будову з плавними контурами та наявністю включень поодиноких субмікронних і мікронних кристалів ймовірно алмазу, лонсдейліту і кліфтоніту, діагностованих у метеориті раніше рентгеноструктурним методом. Частина кристалів мають кубічну форму, а частина — пластинчасту. Ймовірна знахідка цих мінералів за допомогою електронного мікроскопа є досить цікавою і потребує подальших детальних досліджень.

У сплавах заліза кулястий графіт характерний саме для чавунів, а не для сталі, основна відмінність між якими полягає у вмісті вуглецю. Відомо, що у чавунах середній вміст вуглецю вище (2,14—6,7 мас. %), ніж у сталі (0,2—2,14 мас. %). За вмістом нікелю (0,3—21 мас. %) та деяких графітозувальних мікроелементів залізним метеоритам відповідає нікелевий чавун, що є носієм кулястого та пластинчастого графіту. До речі, у високоміцних чавунах з підвищеним вмістом вуглецю (3,2—3,8 мас. %) наявні лише кулясті форми графіту, що вказує на безпосередній зв'язок між концентрацією вуглецю в металевому розплаві і їх формуванням. Як і в залізних метеоритах, включення графіту мають правильну або неправильну сферичну форму, зернисту будову, однак їхні

розміри на 3—5 порядків менші і відповідають  $\leq 500$  мкм, а розподіл переважно рівномірний.

Згідно з літературними даними, утворенню кулястого графіту в сплавах сприяють наявність зародків графіту і відповідно підвищений вміст С, а також додавання у розплави магнієвих лігатур і графітозувальних елементів Si, Al, Ni, Cu. Вважається, що в процесі охолодження чавуну за температури  $738^\circ\text{C}$  цементит ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) розкладається на графіт з аустенітом ( $\gamma\text{-Fe}$ , синтетичний аналог теніту в метеоритах) або з феритом ( $\alpha\text{-Fe}$ , аналог камаситу).

Зіставлення характерних особливостей кулястого графіту в залізному метеориті і в нікелевих чавунах вказує на розмір включень як головну і вражаючу відмінність між ними за подібності загалом морфологічних характеристик, валового хімічного складу їхніх носіїв, а також наявності когеніту у метеориті і цементиту у чавунах як проміжної фази формування графіту.

Поряд з цим необхідно відзначити, що на відміну від нікелевого чавуну ми не знаємо достеменно джерела і шляхів надходження вуглецю до залізних метеоритів. Відомо, що формування пластинчастого графіту поміж силікатів в екзотичних ксенолітах хондриту Кримка зумовлене метаморфічним перетворенням первісних органічних сполук протопланетної туманності. Не виключено, що джерелом вуглецю в залізних метеоритах також є первісна органіка, однак її еволюційний шлях в материнських тілах залізних метеоритів є складнішим і тривалішим, ніж у хондритах.

До того ж ми не можемо, на жаль, повністю ґрунтуватись на експериментальних дослідженнях Fe, Ni-сплавів, які у разі охолодження не зазнали не лише екстремальних умов космосу, зокрема опромінення або ударного метаморфізму, але й унікального (експериментально не відтворюваного) фактору формування материнських тіл залізних метеоритів, а саме фактору часу. Якщо залежно від умов охолодження чавун з кулястим графітом формується впродовж годин, наприклад  $10\text{—}20^\circ\text{C/хв.}$ , то залізні метеорити за властивої для них швидкості охолодження  $0,1\text{—}100^\circ\text{C/млн рр.}$  — упродовж мільйонів років. Не викликає сумніву, що саме неймовірно низька швидкість охолодження зумовила формування гігантських включень графіту в залізних метеоритах. Таким чином, експериментальні дослідження дають змогу окреслити найважливіші критерії умов утворення графіту в метеоритах, таких, наприклад, як вміст вуглецю і деяких мікроелементів у розплаві металу, але тривалість космічної історії метеоритів та екстремальні умови еволюції однозначно вносять суттєві корективи в їхні структурно-мінералогічні характеристики.

## **ЗМІНЕНИЙ МАГНЕТИТ І ЙОГО ІДЕНТИФІКАЦІЯ В МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТАХ СТРУКТУРНИМИ І МАГНІТНИМИ МЕТОДАМИ**

***Снісар В.П., Калініченко А.М., Багмут М.М.,  
Калініченко О.А., Антоненко Т.С., Овсієнко В.В.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна,  
v.snisar@ukr.net, akalinichenko@gmail.com, nnbagmut@gmail.com,  
okalinichenko@nas.gov.ua, tetyana\_savchenko@ukr.net, v.ovsienko@nas.gov.ua

## **ALTERED MAGNETITE AND ITS IDENTIFICATION IN MAGNETITE QUARTZITES BY STRUCTURAL AND MAGNETIC METHODS**

***Snisar V.P., Kalinichenko A.M., Bagmut M.M.,  
Kalinichenko O.A., Antonenko T.S., Ovsienko V.V.***

M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
v.snisar@ukr.net, akalinichenko@gmail.com, nnbagmut@gmail.com,  
okalinichenko@nas.gov.ua, tetyana\_savchenko@ukr.net, v.ovsienko@nas.gov.ua

The magnetite ore from the Kremenchuk iron ore district and fractions obtained from the ore during the wet and dry grindings were investigated using methods of X-ray diffraction, thermomagnetometry and ferromagnetic resonance. It was found that the ore contains at least 6% of maghemitized. It was established that such magnetite passes into the fine fraction and waste to a much greater extent than in the concentrate during wet magnetic beneficiation. It is shown that the used methodic allows determinate more previously the phase composition of magnetite ore.

**Вступ.** У природі поширені частково окиснені магнетити ( $z$ -Mag) шпінелевої структури:  $\text{Fe}^{2+}_{1-z}\text{Fe}^{3+}_{2+z}\text{O}_{4+0,5z}$ , де  $z$  — ступінь окиснення [1]. Близькість розміру елементарної комірки магнетиту і маггеміту створює труднощі їх ідентифікації рентгеноструктурними та електронно-мікроскопічними методами. Крім того, широкий температурний інтервал інверсії маггеміту до гематиту від 250 до 800 °C ускладнює його ідентифікацію іншими методами. Під час рудопідготовки, особливо за тонкого перемелювання (<44 мкм), змінюються природна морфологія, гранулометрія і конституція мінералів аж до появи новоутворених фаз. Після тонкого перемелювання суттєво зменшується вміст Fe в магнітній фракції і настільки ж збільшується його вміст у немагнітній [2].

**Мета роботи** — виявити магнетитизований магнетит і вільну фазу маггеміту залізних руд при дослідженні структурними і магнітними методами.

**Об'єктами дослідження** були зразки магнетитової руди Кременчуцького залізорудного району (Горішні Плавні, рудний горизонт, –330 м). З вихідної руди шляхом мокрого перемелювання були виготовлені такі зразки: 1, 2 — 7П, вихідна руда (–0,071 мм); після мокрого перемелювання, 3 — 7П-М1, груба фракція, відтягнута з водної суспензії слабким магнітом ( $H = 40$  мТ); 4 — 7П-М2, тонка фракція, відтягнута сильним магнітом ( $H = 400$  мТ) і 6 — 7Пв, залишок. Крім того, руда була розділена на імпульсному магнітному сепараторі сухим способом на концентрат і слабомагнітну фракцію, 5 — 7Псв. Як еталони використано монокристали магнетиту (Ковдор, зр. 7) і маггеміт, виділений із магнітної плівки (зр. 8).

**Методи дослідження.** Основним методом був термомагнітний аналіз (ТМА), використано дані РФА, зокрема визначення кількісного мінерального складу за Рітвельдом, а також феромагнітного резонансу (ФМР). Термомагнітний аналіз (ТМА) намагніченості насичення ( $M_s$ ) виконали в градієнтному магнітному полі з величиною в центрі зразків 300 мТ. Крім того, ТМА магнітної сприйнятливості  $K_t$  в низькому магнітному полі (0,5 мТ, зр. 7ПкТ) в Інституті фізики Землі (Варшава, Польща). Використано також дані диференційного термічного аналізу (ДТА). Спектри ФМР записано на радіоспектрометрі РЕ-1306 за кімнатної температури.

**Експериментальні результати і їх обговорення.** РФА. Мінеральний склад руди за Рітвельдом, мас. %: гематит — 12, кварц — 65, магнетит — 20, маггеміт — 2, інші — 1. Пряме визначення вмісту маггеміту за параметром  $a = 0,893$  нм для магнетиту цієї руди — 6 %. Спостерігається суттєва різниця в оцінці вмісту маггеміту, що, ймовірно, пов'язано з особливостями застосування методу Рітвельда для кількісного рентгенофазового аналізу складних мінеральних сумішей [3].

ТМА вихідної руди 7П-Кт показують суттєве збільшення намагніченості за 340 °С і подальше зменшення, а також помітно менше збільшення за 400 °С і збереження значної намагніченості ( $\Sigma 15$  %) за 600 °С (рис. 1, а).

Такі піки можна віднести до дещо різних маггемітів [4]. Природа залишкової намагніченості за 600 °С має дискусійний характер. Зокрема, вона може бути зумовлена феромагнітною фазою  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [5].

На диференційних кривих (ДТМА) руди 7П за цих самих значень температури також спостерігається два піки зменшення намагніченості, що є підставою віднести його до інверсії цих маггемітів до інших

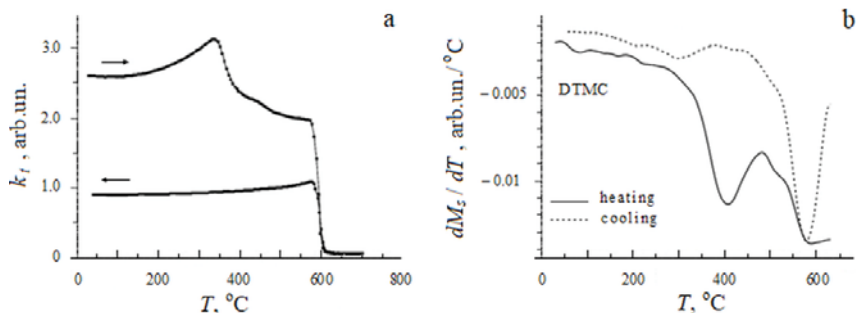


**Рис. 1.** Термомагнітні криві: магнітна сприйнятливост вихідної руди,  $B = 0,5 \text{ mT}$  (a), перша похідна  $M_s(T)$  фракції M2 (#4),  $B = 300 \text{ mT}$  (b)

фаз. ДТМА фракції 7П-М2 показує різкий пік за  $400^\circ\text{C}$  (рис.1, b) і значний відсоток  $M_s$  за  $600^\circ\text{C}$  (табл. 1).

З табл. 1 видно, що зменшення  $M_s$  до  $300^\circ\text{C}$  приблизно однакове у руди і всіх виділених з неї фракцій, і помітно менше, ніж у маггеміту. Найсуттєвіше зменшення намагніченості спостерігається за  $400^\circ\text{C}$  і особливо

**Таблиця 1. Намагніченість насичення вихідних зразків та за ТМА за вказаних значень температури і параметри спектрів ФМР**

| Зразок | Намагніченість насичення |                               |      |      |      |      |      | ФМР   |                  |              |
|--------|--------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------------------|--------------|
|        | $M_s^0$                  | $T, ^\circ\text{C}$           |      |      |      |      |      | $B_1$ | $B_{\text{res}}$ | $B_2$        |
|        |                          | 20                            | 300  | 400  | 500  | 600  | 20*  |       |                  |              |
|        | rel.un.                  | $M_s / M_s^0, \text{rel.un.}$ |      |      |      |      |      | mT    |                  |              |
| 1      | —                        | 1                             | 1,15 | 0,88 | 0,81 | 0,15 | 0,34 | —     | —                | —            |
| 2      | 18,5                     | 1                             | 0,86 | 0,70 | 0,40 | 0,16 | 0,81 | 50    | 100              | 240          |
| 3      | 25,5                     | 1                             | 0,88 | 0,70 | 0,61 | 0,33 | 0,90 | 50    | 110              | 230          |
| 4      | 8,9                      | 1                             | 0,81 | 0,67 | 0,49 | 0,24 | 0,61 | 50    | 150              | 320          |
| 5      | 3,8                      | 1                             | 0,83 | 0,36 | 0,08 | 0,00 | 0,16 | 210   | 260              | 370          |
| 6      | 1,2                      | 1                             | 0,83 | 0,41 | 0,06 | 0,00 | 0,16 | 60    | 220              | 300          |
| 7      | 35                       | 1                             | 0,84 | 0,68 | 0,48 | 0,00 | 0,88 | 60    | 90               | 140          |
| 8      | 8,0                      | 1                             | 0,72 | 0,54 | 0,21 | 0,02 | 0,00 | 170   | $\Sigma 240$     | $\Sigma 400$ |

**Примітки:** "—" — не визначали, 20\* —  $M_s$  після охолодження зразків; 1—6: зр. 7ПКт, 7П, 7П-М1, 7П-М2, 7Псв і 7Пв, 7 — магнетит Ковдор, 8 — маггеміт. Параметри ФМР зр. 5 після прогріву за  $300^\circ\text{C}$ .



за 500 °C у фракціях з низькими значеннями  $M_s$  і маггеміті. У них, як і в магнетиті, практично не залишається надлишкової намагніченості за 600 °C, але маггеміт практично повністю переходить у гематит після охолодження зразків. Це означає, що зменшення намагніченості приблизно на 10 % можна віднести до окиснення поверхні зерен магнетиту (зр. 3 і 7), а решту — до суміші магнетиту, зміненого магнетиту і маггеміту.

Для уточнення мінерального складу феромагнітних фаз були записані спектри ФМР. Параметри спектрів ФМР ( $B_1$ ,  $B_{res}$  і  $B_2$ ) показують, що магнетити руди і грубої фракції близькі між собою, але суттєво відрізняються від параметрів маггеміту і дещо менше від магнетиту. Параметри зразків 4, 6 і особливо 5 з меншою намагніченістю суттєво наближаються до маггеміту. Параметри спектра ФМР зр. 5, прогрітого за 300 °C, значно ближче до параметрів маггеміту, ніж незміненого магнетиту (табл. 1). Це означає, що в цих фракціях помітно більше зерен зі співвідношенням об'ємів фаз core / shell — Mag / z-Mag, значно менше, ніж у грубій фракції. Змінений z-Mag є проміжною фазою окиснення магнетиту до маггеміту, збільшення параметрів ФМР цих фаз вказує на збільшення ступеня маггемітизації магнетиту. Прогрів зр. 4 на повітрі протягом 10 хв. в інтервалі 20—900 °C показав, що окиснення магнетиту закінчується за 700 °C, а за 800 °C проявляється нова феромагнітна фаза з такими параметрами, мТ;  $B_1$ ,  $B_{res}$  і  $B_2$  - 270, 310 і 350 відповідно.

Зазначимо, що інтенсивність сигналу від цієї фази збільшується майже на порядок у разі прогрівання до 900 °C, а сигнал від гематиту не проявляється. Це може означати, що по маггемітизованому магнетиту утворюється оксид заліза  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, намагніченість насичення якого приблизно утричі менша, ніж для маггеміту [5]. Спектр ФМР зр. 5, прогрітого до 750 °C, практично повністю відповідає спектру гематиту.

Отже, із результатів ТМА і ФМР видно, що магнетитовий кварцит 7П зі значною кількістю гематиту містить зерна магнетиту різного ступеня окиснення: від слабо зміненого до маггемітизованого приблизно на 80 %. В інших рудах цього району спостерігаються змінні магнетити і вільні фази маггеміту.

Результати дослідження можуть бути використані для підготовки руд до збагачення.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Boer C.B. Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion — Metamorphic Rocks. Part II. Maghemite. Proefschrift. Utrecht, The Netherlands: Utrecht University, 1999. P. 137—178.

2. Пирогов Б.И., Поротов Г.С., Холошин И.В., Тарасенко В.Н. Технологическая минералогия железных руд. Ленинград: Наука, 1988. 304 с.

3. Scott T. X-Ray Powder Diffraction. Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 2021, 1. P. 549—559. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00063-1>

4. Бродская С.Ю. Возможности лабораторных магнитных методов при диагностике ферромагнитных минералов горных пород. *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1974. № 1. С. 1—74.

5. Seungyeol Lee, Huifang Xu. The Role of  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Mineral and Domains in Enhancing Magnetic Coercivity: Implications for the Natural Remanent Magnetization. *Minerals*. 2018. 8, No. 97. P. 1—12. <https://doi.org/10.3390/min8030097>

УДК 549.731.1(3+8):537.622:543.(572.2+429.22)

## **СТРУКТУРНІ ЗМІНИ В МАГНЕТИТІ В УМОВАХ ТЕРМІЧНОГО ОКИСНЕННЯ ЗА ДАНИМИ ТЕРМОМАГНІТОМЕТРІЇ ТА ФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ**

***Снісар В.П., Калініченко О.А., Багмут М.М.,  
Калініченко А.М., Антоненко Т.С., Овсієнко В.В.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна,  
[v.snisar@ukr.net](mailto:v.snisar@ukr.net), [okalinichenko@nas.gov.ua](mailto:okalinichenko@nas.gov.ua), [nnbagmut@gmail.com](mailto:nnbagmut@gmail.com),  
[akalinichenko@gmail.com](mailto:akalinichenko@gmail.com), [tetyana\\_savchenko@ukr.net](mailto:tetyana_savchenko@ukr.net), [v.ovsienko@nas.gov.ua](mailto:v.ovsienko@nas.gov.ua)

## **STRUCTURAL CHANGES IN MAGNETITE DURING THERMAL OXIDATION BY THERMOMAGNETOMETRY AND FERROMAGNETIC RESONANCE**

***Snisar V.P., Kalinichenko O.A., Bagmut M.M.,  
Kalinichenko A.M., Antonenko T.S., Ovsienko V.V.***

M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
[v.snisar@ukr.net](mailto:v.snisar@ukr.net), [okalinichenko@nas.gov.ua](mailto:okalinichenko@nas.gov.ua), [nnbagmut@gmail.com](mailto:nnbagmut@gmail.com),  
[akalinichenko@gmail.com](mailto:akalinichenko@gmail.com), [tetyana\\_savchenko@ukr.net](mailto:tetyana_savchenko@ukr.net), [v.ovsienko@nas.gov.ua](mailto:v.ovsienko@nas.gov.ua)

The oxidation in air of the partially maghemitized industrial magnetite concentrate was investigated using the methods of thermomagnetometry and ferromagnetic resonance (FMR). The concentrate is the weakly oxidized magnetite by FMR data. It is established that the concentrate treatment in 8 heating-cooling cycles in the temperature range of 20—650 °C and the magnetic field of 300 mT leads to noticeable oxidizing of the magnetite after some cycles. It is found that the maghemitized magnetite is separated into magnetite and maghemite phases when 80% of magnetite has been oxidized.

**Вступ.** Стабільність оксидів заліза, магнетиту (Mag), маггеміту (Mgh) та гематиту (Hem) в умовах атмосфери залежить від багатьох факторів — зовнішніх умов, розмірів та морфології кристалів, домішок в структурі та інш. [1—5]. В таких умовах, за досить низьких значень температури магнетит окиснюється через перехідні мінеральні фази до гематиту, термодинамічно стабільного оксиду заліза: Mag — катіон-дефіцитний Mag — Mgh — Hem [2]. У разі швидкого нагріву на повітрі окиснення Mag на поверхні зерен відбувається за  $\approx 350^\circ\text{C}$ , в об'ємі кристалів — за температури  $T \geq T_C \approx 580^\circ\text{C}$  (точка Кюрі магнетиту) [2, 3]. Маггемітизація, часткове окиснення Mag (до Mgh), відбувається без суттєвої перебудови шпінелевої структури, з утворенням катіон-дефіцитного магнетиту (далі позначається  $z\text{-Mag}$ ) [2]:  $\text{Fe}^{2+}_{1-z}\text{Fe}^{3+}_{2+z}\text{O}_{4+0,5z}$ , де  $z$  — ступінь окиснення,  $z_{\text{Mag}} = 0$ ,  $0 < z_{z\text{-Mag}} < 1$  та  $z_{\text{Mgh}} = 1$ . Виявити перехідні фази досить складно, адже перетворення  $\text{Mgh} \rightarrow \text{Hem}$  може відбуватися за температури від  $250$  до  $700^\circ\text{C}$ , залежно від параметрів гранул (розмірів, морфології тощо) та зовнішніх умов. В умовах атмосфери гранули Mgh (розмірами  $\geq 16$  нм) перетворюються до Hem унаслідок нагрівання за  $T$   $250\text{—}500^\circ\text{C}$  [1, 2]. Для дослідження перетворення природних мінералів під час нагрівання широко використовують структурні та магнітні методи, зокрема термомагнітний аналіз (ТМА) та феромагнітний резонанс (ФМР) [1—5].

**Мета роботи** — виявити маггемітизацію та встановити ступінь окиснення природного магнетиту у ході поступового нагрівання та охолодження на повітрі в магнітному полі насичення магнетиту протягом тривалого часу.

**Об'єктом дослідження** був промисловий магнетитовий концентрат ПВД-5 (Кривий Ріг) (зр. Cf), 8 циклів ТМА. Як еталону досліджували сім циклів ТМА магіматичного магнетиту (Ковдор).

**Методи дослідження.** Дослідження виконано методом ТМА. Намагніченість насичення зразків  $M_s(T)$  та першу похідну,  $dM_s(T)/dT$  (DTMC), визначали під час нагрівання та охолодження в градієнтному магнітному полі з максимальним значенням  $300$  мТ у центрі зразків, використовуючи пристрій для визначення температури Кюрі. Магнітну сприйнятливості зразків,  $k_t(T)$ , визначали за нагрівання та охолодження в магнітному полі  $B = 0,5$  мТ в Інституті фізики Землі (Варшава, Польща). Додатково використовували дані рентгенофазового аналізу (РФА) та ФМР. Спектри ФМР реєстрували на радіоспектрометрі РЕ-1306 за кімнатної температури.

Експериментальні результати та їх обговорення. **РФА.** Дифрактограма вихідного магнетитового концентрату показала шпінелеву структуру з параметром ґратки  $a = 0,8405 \text{ nm}$ , наближеним до еталонних значень для магнетиту ( $0,8396\text{—}0,8398 \text{ nm}$ ) [2].

**Термомагнітометрія.** *Магнітна сприйнятливість* магнетитового концентрату за нагрівання в слабкому магнітному полі помітно підвищується за  $T = 340^\circ\text{C}$ , та знижується на  $\approx 10\%$  за  $440^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a*). Підвищення величини  $k_t$  за  $T \geq 540^\circ\text{C}$  зумовлено ефектом Гопкінсона [4]. За  $T \approx 580\text{—}610^\circ\text{C}$  величина  $k_t$  стрімко знижується, до нуля за  $\approx 610^\circ\text{C}$ . Під час охолодження магнітна сприйнятливість стрімко підвищується за тих же температур до рівня  $\approx 80\%$  і далі знижується, екстремуми кривої  $k_t(T)$  відсутні. Після охолодження величина  $k_t$  суттєво нижча (майже удвічі), ніж вихідного зразка. Підвищення  $k_t$  за  $\approx 340^\circ\text{C}$  за нагрівання і відсутності екстремуму охолодження зумовлено перетворенням магнетиту до Hem [2].

Суттєве зниження  $k_t$  після охолодження, за постійної намагніченості насичення  $M_s$  після першого циклу ТМА (№ 2, табл. 1) можна пояснити тим, що залежності  $k_t(T)$  та  $M_s(T)$  визначали за різної тривалості нагріву до різних максимальних температур,  $700$  та  $650^\circ\text{C}$ , відповідно (рис. 1).

Криві ТМС у високому магнітному полі,  $M_s(T)$  загалом подібні до кривих  $k_t(T)$  за відсутності екстремуму за  $340^\circ\text{C}$ . Процеси змін магнітного стану та структурних перетворень відображають зміни намагніченості насичення (табл. 1) та диференційні криві (DTМС) (рис. 1, *b*).

За ТМА від  $n = 1$  до 6 DTМС показує екстремум, зумовлений зміною намагніченості феромагнітної фази:  $T_{ht}$  у разі нагрівання підвищується з  $\approx 540^\circ\text{C}$ ,  $n = 1$  та 2 ТМА до  $561^\circ\text{C}$ , у разі охолодження — нижче, на  $\approx 8$ , до  $20^\circ\text{C}$  (табл. 1). За  $n = 7$  ТМА величина  $M_s$  знижувалась у випадку швидкого нагрівання до  $T = 650^\circ\text{C}$ , але не змінювалась за витримки у цій температурі протягом 1 години (N8).

Два екстремуми DTМС під час охолодження ( $n = 7$ , табл. 1) вказують на прояв двох феромагнітних фаз — магнетиту на  $525^\circ\text{C}$  і магнетиту або катіондефіцитного магнетиту на  $587^\circ\text{C}$  (рис. 1, *b*). За подільшого ТМА (№ 9, табл.) окиснюється незначна частина Маг.

Сім циклів ТМА магнетиту Ковдор не показали суттєвих змін  $M_s$  порівняно з одним циклом, що може свідчити про незначне окиснення такого магнетиту (табл. 1).

**ФМР.** Спектр ФМР вихідного концентрату № 2 помітно відрізняється від такого ідіоморфних кристалів магматичного магнетиту (Ковдор) № 10. Значні зміни спостерігаються після  $n = 8$  ТМА (№ 9). Підвищення параме-

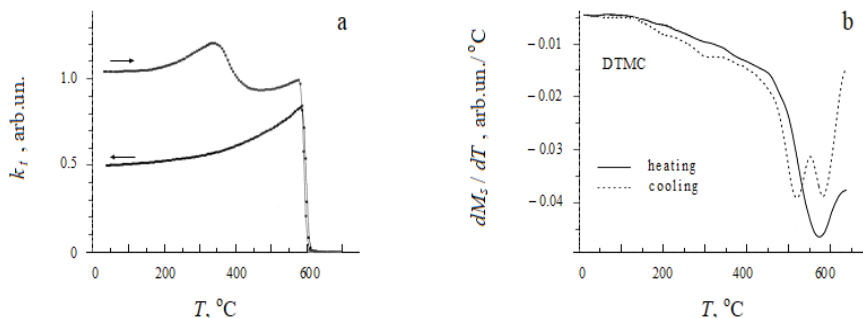


**Рис. 1.** Термомагнітні криві: магнітна сприйнятливост вихідного зразка (концентрат),  $B = 0,5 \text{ mT}$  (a),  $dM_s/dT$ ,  $n = 8$  — цикл ТМА,  $B = 300 \text{ mT}$  (b)

**Таблиця 1. Зміна намагніченості насичення та параметри сигналу ФМР досліджених зразків**

| Номер експерименту | ТМА |              |                    |          |          |           |           | ФМР   |           |       |            |
|--------------------|-----|--------------|--------------------|----------|----------|-----------|-----------|-------|-----------|-------|------------|
|                    | n   | $M_s^\Sigma$ | $\Delta M_s^{(n)}$ | $T_{ht}$ | $T_{cl}$ | $M_{500}$ | $M_{600}$ | $B_1$ | $B_{res}$ | $B_2$ | $\Delta B$ |
|                    |     | rel.un.      |                    | °C       |          | rel.un.   |           | mT    |           |       |            |
| 1                  | 1   | 50           | 50                 | 590      | 600      | 0,9       | 0,2       | —     | —         | —     | —          |
| 2                  | 1   | 1            | 1                  | 540      | 532      | 0,58      | 0,2       | 60    | 100       | 200   | 140        |
| 3                  | 2   | 12           | 11                 | 538      | 532      | 0,56      | 0,16      | —     | —         | —     | —          |
| 4                  | 3   | 28           | 16                 | 558      | 533      | 0,58      | 0,15      | —     | —         | —     | —          |
| 5                  | 4   | 38           | 14                 | 542      | 536      | 0,50      | 0,14      | —     | —         | —     | —          |
| 6                  | 5   | 48           | 16                 | 543      | 536      | 0,51      | 0,14      | —     | —         | —     | —          |
| 7                  | 6   | 60           | 23                 | 561      | 541      | 0,50      | 0,13      | —     | —         | —     | —          |
| 8                  | 7   | 77           | 43                 | 569      | 587      | 0,60      | 0,20      | —     | —         | —     | —          |
| 9                  | 8   | 78           | 5                  | 576      | 520      | 0,60      | 0,22      | 70    | 220       | 380   | 310        |
|                    |     |              |                    |          | 525      |           |           |       |           |       |            |
| 10                 | 1   | 3            | 3                  | 562      | 560      | 0,46      | 0,0       | 50    | 80        | 150   | 100        |

**Примітки.** "—" — не визначали;  $1 - k_l$  зр. Cf в полі  $B = 0,5 \text{ mT}$  (рис. 1, a), інші  $M_s$  в полі  $B = 300 \text{ mT}$ ;  $M_s^\Sigma$  та  $\Delta M_s^{(n)}$  — зміна намагніченості насичення, загальна і за один ( $n$ -й) цикл, відповідно,  $T_{ht}$  та  $T_{cl}$  — температура зміни характеру намагніченості за нагрівання та охолодження, відповідно,  $M_{500}$ ,  $M_{600}$  — величина  $M_s$  за  $T = 500$  та  $600 \text{ °C}$  відносно такої за  $T = 20 \text{ °C}$ , параметри спектра ФМР (перша похідна сигналу):  $B_{res}$  — резонансне поле,  $B_1$  та  $B_2$  — магнітне поле першого та другого піку, відповідно,  $\Delta B = B_2 - B_1$  — ширина лінії; 10 — магнетит Ковдор, 1 цикл.

трів, особливо, резонансного поля ( $B_{res}$ ) та ширини лінії ( $\Delta B$ ), вказують на маггемітизацію магнетиту, слабке окиснення Маг вихідного зразка та суттєве підвищення ступеня маггемітизації після  $n = 8$  ТМА (№ 9). Фаза маггеміту в спектрі не спостерігається внаслідок значної ширини компоненти (значні варіації параметрів структури) або низького вмісту. Це узгоджується з даними ТМА про присутність двох феромагнітних фаз у вихідному (№ 2) та значно окисненому магнетиті (№ 9) залізорудного концентрату.

**Висновки.** Дослідження показало, що нагрівання протягом тривалого часу в магнітному полі слабо окисненого магнетиту призводить до суттєвої маггемітизації структури. За таких умов твердий розчин маггемітизованого магнетиту розкладається на магнетит і маггеміт за відносно низьких значень температури, коли ступінь окиснення магнетиту наближається до 80 %. Показано, що використання методів ТМА та ФМР дає змогу детальніше досліджувати фазові зміни природного магнетиту у випадку зовнішніх впливів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Gehring A.U., Fischer H., Louvel M., Kunze K., Weidler P. G. High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study. *Geophysical Journal International*. 2009. 178, Iss. 3. P. 1361—1371.
2. Boer C.B. Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion — Metamorphic Rocks. Part II. Maghemite. The Netherlands, Utrecht: Proefschrift, Utrecht University, 1999. P. 137—176.
3. Schmigt E.R., Vermaas F.H.S. Differential Thermal Analysis and cell dimensions of some natural magnetites. *Amer. Miner.* 1955. 40, Iss. 7. P. 422—431.
4. Dunlop D.J. High-temperature susceptibility of magnetite: a new pseudo-single-domain effect. *Geophysical Journal International*. 2014. 199, Iss. 2. P. 707—716.
5. Грибов С.К., Долотов А.В., Цельмович В.А. Особенности магнито-минералогического преобразования природных титаномагнетитов на воздухе в изотермических условиях. *Ученые записки Казанского университета. Естественные науки*. 2014. 160, кн. 1. С. 64—78.

УДК 549.514.81

### АНАТОМІЯ КРИСТАЛІВ ЦИРКОНУ — АРХІВ ДАНИХ З ГЕОЛОГІЧНОЇ ІСТОРІЇ ФОРМУВАННЯ ВМІСНИХ КРИСТАЛІЧНИХ ПОРІД

**Степанюк Л.М., Ковтун О.В., Гулько В.В.**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, stepaniuk@nas.gov.ua

# ANATOMY OF ZIRCON CRYSTALS — ARCHIVES OF DATA FROM THE GEOLOGICAL HISTORY OF THE FORMATION OF CONTAINING CRYSTALLINE ROCKS

*Stepanyuk L.M., Kovtun O.V., Gulko V.V.*

M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, stepaniuk@nas.gov.ua

The anatomy of zircon crystals from Novo-Ukrainian trachytoid and Kirovohrad porphyry-like granites was studied. It was found that in both types of granites, the crystals are complex, formed by heterogeneous cores of substrate rocks, on which newly formed shells grow, synpetrogenic to the host granites. The presence of heterogeneous relic cores of substrate rocks is evidence of the ultrametamorphic nature of granites of both types.

На мінерал циркон як джерело геологічної інформації геологи звернули увагу давно, але найчастіше описували морфологія кристалів. Ідіоморфність кристалів циркону в гранітоїдах здебільшого пов'язується з виділенням його на ранніх стадіях диференціації магматичного розплаву. Велику кількість форм кристалів циркону, які трапляються в природі, дослідники пояснюють різними причинами: часом кристалізації, зміною концентрацій цирконію в породі та наявністю тих чи інших домішок, температурою кристалізації, хімічним складом порід і іншими.

Дещо пізніше дослідники звернули увагу на анатомію кристалів циркону (рис. 1). І багаторічна традиція вважати ранньою кристалізацію акцесорних мінералів змінилась іншою точкою зору, яка панує нині, про тривале утворення циркону. Циркон починає виділятися на ранніх стадіях формування порід і продовжує кристалізуватися після утворення основної маси породотвірних мінералів, а більша частина циркону утворюється на пізньоматматичній стадії [1, 3]. Останнє підтверджується і досить "кислим", по відношенню до хімічного складу вмісних порід, складом розплавних включень, виявлених у цирконах [6].

Ми спробували визначити умови кристалізації різних генерацій (зон росту) кристалів циркону із чарнокітоїдів Середнього Побужжя на основі складу мінералів-в'язнів [4]. Нині кількість досліджень анатомії кристалів циркону наростає лавиноподібно в зв'язку з можливістю уран-свинцевого ізотопного датування локальними методами (SHRIMP, низка приладів LA-ICPMS).

Анатомію кристалів циркону ми використали для вирішення проблеми походження гранітів кіровоградського та новоукраїнського комп-



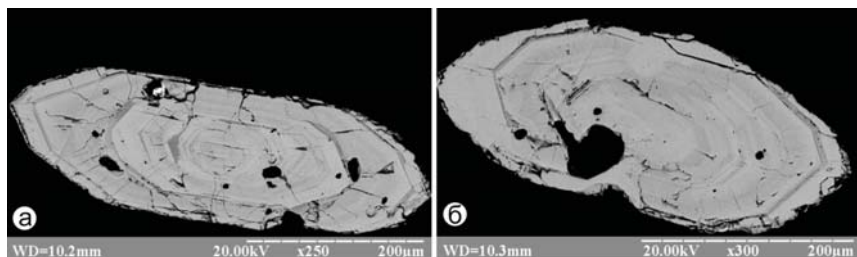


**Рис. 1.** Мікрофотографії полірованих зрізів кристалів циркону із біотитового тоналіту саксаганського комплексу, пр. Са-3, РЕМ-6И, режим BSE

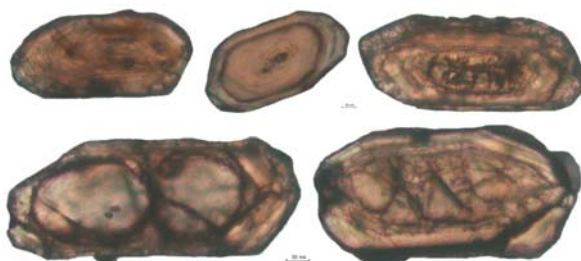


**Рис. 2.** Мікрофотографії зрізів кристалів циркону із порфіроподібного граніту Кіровоградського масиву, Соколівський кар'єр, пр. KB-5-1, поляризаційний мікроскоп, ніколі +



**Рис. 3.** Мікрофотографії зрізів кристалів циркону із трахітоїдного граніту Новоукраїнського масиву, Войновський кар'єр, пр. Во-1, поляризаційний мікроскоп, за одного ніколя

лексів, зокрема проблеми виокремлення гранітів новоукраїнського масиву в окремий новоукраїнський комплекс. Основними підставами для такого виокремлення була вища температура їх кристалізації (наявність гіперстену) та інтрузивне (алохтонне) залягання.

На нашу думку, більш високотемпературні парагенезиси в гранітоїдах Новоукраїнського масиву зумовлені підвищеним тепловим потоком, спричиненим мантийним магматичним осередком — джерелом габроїдів, що відіграють помітну роль у будові цього масиву [2].



Стосовно джерела родоначальних гранітних розплавів обох типів гранітів (новоукраїнських трахітоїдних і кіровоградських порфіроподібних) можна зробити висновки на основі анатомії кристалів циркону. Значна частина кристалів циркону із гранітів кіровоградського типу (наприклад, граніти Соколівського (Кіровоградського) кар'єру містять ядра реліктового циркону (рис. 2), що є доказом їх формування в результаті анатексису корової речовини.

Кристали циркону із гранітоїдів Новоукраїнського масиву, на відміну від габроїдів цього масиву, переважно містять різномірні ядра реліктового циркону порід субстрату (рис. 3), що є однозначним свідченням їх ультраметаморфічної природи. Такого ж висновку дійшли дослідники [13].

Обидва типи гранітів є одновіковими утвореннями, формування кристалічних порід Новоукраїнського масиву (2037—2034 млн рр.) повністю збігається з часом формування гранітоїдів кіровоградського комплексу (2040—2020 млн рр.) [5].

Таким чином, зважаючи, що обидва типи гранітів сформувались одночасно в результаті прояву ультраметаморфізму, пропонуємо об'єднати гранітоїди обох комплексів в один, наприклад, кропивницький комплекс, залишивши в складі новоукраїнського комплексу лише габроїди.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Генерационный анализ акцессорного циркона / И.В. Носирев. В.М. Робул, К.Е. Есипчук, В.И. Орта. Москва: Наука, 1989. 203 с.
2. Голуб Е.Н. Петрология и петрохимия базитов и метабазитов Новоукраинского массива. *Геохимия и рудообразование*. 1992. № 19. С. 70—78.
3. Ляхович В.В. Акцессорные минералы в гранитоидах Советского Союза. Москва: Недра, 1967. 448 с.
4. Степанюк Л.М., Скобелев В.М. Мінерали-в'язні в кристалах циркону — ключ до пізнання історії формування вмісних порід. *Геохімія та рудоутворення*. 2006. № 24. С. 30—39.
5. Степанюк Л.М., Коновал Н.М., Довбуш Т.І., Ковтун О.В., Висоцький О.Б. Уран-свинцевий вік гранітів Кіровоградського масиву (Інгульський мегаблок Українського щита). *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 56—62.
6. Чупин В.П., Титов А.В., Степанюк Л.М., Горайнов С.В. Расплавные включения в цирконах из докембрийских пород Анабарского щита. *Докл. РАН*. 1992. 323, № 3. С. 545—548.

## **МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОДУКТІВ КОРОЗІЇ ТА ВИВІТРЮВАННЯ Fe, Ni-МЕТАЛУ МЕТЕОРИТІВ І ЗАЛІЗНИХ ШТУЧНИХ ОБ'ЄКТІВ**

***Ширінбекова С.Н.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна, svetlana\_shirinbekova@ukr.net

## **MORPHOLOGICAL FEATURES OF THE CORROSION AND WEATHERING PRODUCTS OF FE-NI METAL OF METEORITES AND MAN-MADE FE METAL THINGS**

***Shyrinbekova S.N.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS  
of Ukraine, Kyiv, Ukraine, svetlana\_shirinbekova@ukr.net

For the first time, a comparative analysis of the fine features of the morphology of the surface products of corrosion and weathering of Fe-Ni metal of meteorites and iron metal artifacts was carried out based on the results of their scanning electron microscopic study. Corrosion products spread mainly as rust spots, oxide crusts, formations of spherical shape on the iron sample surface. The significant similarity of the corrosion products of Fe-Ni metal and man-made Fe metal things indicates the same mechanism of iron corrosion, regardless of its origin, under oxidizing terrestrial conditions.

Залізо як космічного (метеоритне, або нікелисте залізо — Fe, Ni-метал), так і земного (природне, або телуричне залізо) походження, а також штучні об'єкти — залізні вироби та артефакти, зазнають хімічних, мінеральних та структурних змін на земній поверхні [1—5].

Основними процесами вивітрювання метеоритів усіх типів були окиснення та гідратація Fe, Ni-металу, головним чином камаситу  $\alpha$ -Fe, Ni, меншою мірою теніту  $\gamma$ -Fe, Ni, та заміщення його низкою вторинних мінералів, серед яких переважають оксиди та оксигідроксиди Fe і Ni: гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, маггеміт  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-маггеміт  $\gamma$ -(Fe, Ni)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гетит  $\alpha$ -FeOOH, гідрогетит FeO(OH)·nH<sub>2</sub>O, лепідокрокіт  $\gamma$ -FeOOH, акаганейт  $\beta$ -FeO(OH,Cl), треворит NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, феригідрит 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, гель гідроксиду заліза; також наявні силікат — пекораїт Ni<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>, водні фосфати — касидиїт Ca<sub>2</sub>(Ni<sup>2+</sup>,Mg)[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, колінсит Ca<sub>2</sub>(Mg,Fe<sup>2+</sup>)[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ліпскомбіт (Fe<sup>2+</sup>,Mn)Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, вівіаніт Fe<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O та карбонат — ривесит Ni<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O [1, 3].

Унаслідок впливу поверхневого та проникного вивітрювання на метеоритні зразки виникли відповідні вторинні корозійні структури. Раніше ми виділяли три морфологічні різновиди продуктів вивітрювання (далі ПВ): площинний, ізометричний та видовжений, перші два найбільше поширилися [6, 7]. Предметом нашого дослідження були різновиди ПВ, що належать до поверхневих корозійних структур, а саме: площинний, представлений плямами іржі (локальними та згрупованими), оксидними плівками і кірками (фрагментарними та суцільними); ізометричний, до якого належать мікросфероїдальні агрегати (цілісні та розкриті) кулястої, ниркоподібної та мікроглобулярної форми; видовжений — рідкісні ниткоподібні кристали.

Поверхневі КС, як правило, помітні вже під час макроскопічного вивчення зразків метеоритів. Металева (Fe-Ni-S) іржа, за даними роботи [8], що є продуктом корозії (Fe,Ni)-металу і троїлиту FeS, звичайно утворює оболонку на поверхні металевих зерен або прожилки. На мікроскопічному рівні виявлено шарувату будову оксидних кірок, що містять  $\geq 2$  корозійних шарів. Оксидні кірки складаються з дисперсних і тонкокристалічних ПВ; їхній мікрогорбкуватий рельєф зумовлений ниркоподібними агрегатами корозійних продуктів. Мікросфероїдальні ПВ у вигляді окремих кульок та їхніх скупчень, ниркоподібні агрегати найбільше поширилися на металевих пластинках, зернах Fe, Ni-металу з метеоритів різних типів.

Корозійні продукти у вигляді плям іржі та оксидних кірок утворилися з поверхні штучних об'єктів — залізного цвяху, сталевих кронштейну та гайки за кілька десятиліть їхньої експлуатації у лабораторному середовищі. За допомогою СЕМ вивчення уперше виявлено, що найпоширенішими корозійними продуктами штучних виробів є пласкі оксидні кірки та об'ємні кулясті утворення (окремі та зібрані у скупчення). Оксидні кірки складаються з дисперсної та тонкокристалічної речовини, нерідко тріщинуваті (рис. 1, *а—в, є, ж*), з поверхні розбиті на полігональні ділянки. Таку їхню будову, очевидно, зумовила дегідратація продуктів корозії заліза. Як і кульки на поверхні метеоритного Fe, корозійні кульки на залізних виробах є гладкими ззовні, цілісними, але здебільшого розкритими, зруйнованими, нерідко їхня поверхня має блокову будову, вони є розкристалізованими зсередини (рис. 1, *в—е*). Їхній внутрішній простір заповнений тонкими кристалічними агрегатами корозійних продуктів, що виникли унаслідок дії закону геометричного відбору [9]. Вони складаються з окремих пластинчастих, голчастих, викривлених лускоподібних,

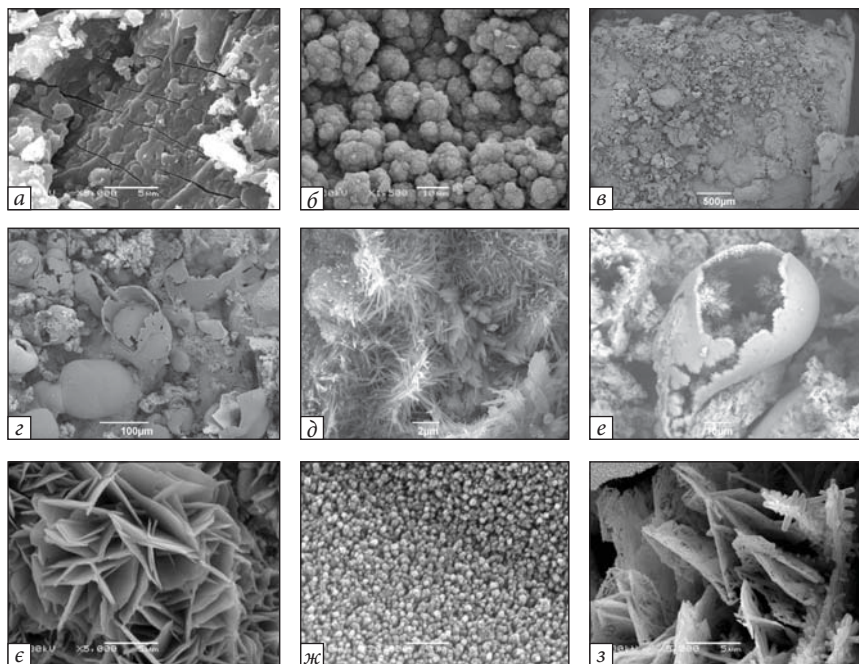


**Рис. 1.** Морфологія поверхневих продуктів корозії залізних виробів: *а* — тріщинувата дисперсна кірка на цвяху; *б* — ниркоподібні скупчення лускатих зерен у складі корозійної кірки на гайці; *в* — плоскі оксидні кірки та кулясті агрегати на кронштейні, *г* — цілісні та зруйновані кулясті утворення, блокова будова поверхні порожнистих кульок (знаходяться у центрі та ліворуч на рис.), там само, *д* — щітки голчастих кристалів, там само, *е* — розетки голчастих кристалів усередині розкритого сфероїдального об'єкту, там само; *є* — агрегат пластинчастих мікрокристалів та *ж* — щітки стовпчастих кристалів на гайці, *з* — ажурні скупчення та стрічкоподібні агрегати пластинок (праворуч), там само. *Режим зйомки:* *а, б, є–з* — вторинні електрони (SEI), JSM-6060 LA; *в, г, е* — поєднані вторинні та відбиті електрони (mix\_SEI&BES), *д* — SEI, JSM-6490 LV. Високоякісні CEM зображення отримано за допомогою сканувальних електронних мікроскопів фірми Jeol: 1) JSM-6060 LA, Інститут ботаніки НАН України; 2) JSM-6490 LV, Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України" (ІГНС)

стовпчастих зерен суб- і мікрметрових розмірів, поєднаних у розетки, стрічки, зірчасті агрегати, ажурні скупчення (рис. 1, *д, е, з*). Припускаємо єдиний механізм формування оксидних кульок на поверхні метеоритного металу та залізних виробів; детальний опис полістадійного процесу

еволюції кульок у хондритах наведено у роботі [10]. Як і для метеоритного металу [6, 11, 12], відмічено наростання нанокристалів на поверхні більших за розміром (мікрометрових) продуктів корозії. Значна активна поверхня нанометрових кристалів сприяє підвищеному поглинанню речовини ззовні та подальшому окисненню заліза. Визначення хімічного складу корозійних продуктів не здійснено, проте за морфологічними ознаками, подібними до ПВ метеоритного металу, та на основі літературних відомостей щодо корозії залізних артефактів [4, 5], припускаємо їхню відповідність фазам оксидів-оксигідроксидів заліза, різною мірою гідратованих. Зважаючи на поширення корозійних продуктів у формі кульок і розеток, складених з голчастих мікрочастин, не виключаємо наявності акаганейту, що звичайно кристалізується у зазначених формах, які раніше спостерігались у звичайних хондритах [10].

Отже, виявлено значну морфологічну подібність продуктів корозії і вивітрювання нікелістого заліза метеоритів усіх типів і *штучних* залізних виробів. Це свідчить про однаковий механізм корозії Fe незалежно від його походження, за окисних, водовмісних земних умов. Нано- і мікрометрові розміри кристалів корозійних продуктів забезпечують їхню підвищену адсорбційну здатність, що сприятиме подальшому окисненню речовини метеоритів та залізних виробів.

*Подяка. Щиро дякуємо В.М. Сливінському (ДУ "ІГНС НАН України") за технічне сприяння у проведенні інструментальних робіт; керівнику Центру колективного користування електронними мікроскопами (ЦККЕМ) НАН України (Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України), канд. біол. наук Д.О. Климчуку за люб'язну підтримку під час СЕМ дослідження зразків. Вишановуємо світлу пам'ять Д.П. Дьоменка (Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України), завдяки інструментальній роботі якого були отримані важливі наукові дані.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Юдин И.А., Коломенский В.Д. Минералогия метеоритов. Свердловск: Урал. НЦ АН СССР, 1987. 200 с.
2. Беккерт М. Мир металла. Москва: Мир, 1980. 152 с.
3. Юдин И.А., Логинов В.Н., Гмыра В.Г., Коваль В.И., Оботнин Н.Ф. Вторичные минералы и структуры железных осколков метеорита Каали. *Астроном. вестн.* 1982. 16, Вып. 4. С. 231—237.
4. Jegdić B., Polić-Radovanović S., Ristić S., Alil A. Corrosion Processes, Nature and Composition of Corrosion Products on Iron Artefacts of Weaponry. *Technical Review.* 2011. 61, No. 2. P. 50—56.

5. Jegdić B., Polić-Radovanović S., Ristić S., Alil A. Corrosion of archaeological artefact made of forged iron. *Metallurgical and Materials Engineering*. 2012. 18, Iss. 3. P. 233—240.
6. Ширінбекова С.Н. Тонкі морфологічні особливості продуктів земного вивітрювання в метеоритах. *Мінерал. журн.* 2016. 38, № 2. С. 33—45.
7. Ширінбекова С.Н. Вплив земного вивітрювання на структурно-мінералогічні особливості метеоритів: дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2019.
8. Bland P.A., Zolensky M.E., Benedix G.K., Sephton M.A. Weathering of chondritic meteorites. In: *Meteorites and the early solar system II*, ed. by Lauretta D.S. and McSween H.Y.Jr. Tucson, Arizona: The University of Arizona Press, 2006. P. 584—624.
9. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1961. 284 с.
10. Семененко В.П., Гирич А.Л. Природа экзотических объектов в метеоритах. *Минерал. журн.* 1996. 18, № 6. С. 14—21.
11. Семененко В.П., Гіріч А.Л., Ширінбекова С.Н., Шкуренко К.О., Кичань Н.В., Горovenko Т.М. Природа нанорозмірних зерен мінералів в метеоритах. *Зап. Укр. мінерал. т-ва*. 2013. 10. С. 7—17.
12. Semenenko V.P., Girich A.L., Shkurenko K.O., Kychan N.V., Shyrinbekova S.N., Gorovenko T.M. Nanometer-sized mineral grains and their genetic types in meteorites. *Meteorites*. 2011. 1, No. 1. P. 13—19.

УДК 523.681

## ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА ХОНДРА З НЕОРДИНАРНОЮ ОБОЛОНКОЮ В МЕТЕОРИТІ КРИМКА

**Шкуренко К.О., Семененко В.П.**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, cosmin@i.ua

## HIGH-TEMPERATURE CHONDRULE WITH UNORDINARY RIM IN THE KRYMKA METEORITE

**Shkurenko K.O., Semenenko V.P.**

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, cosmin@i.ua

Results of structural, mineralogical and chemical study of a porphyritic chondrule rounded by unordinary fine-grained silicate rim in the Krymka meteorite are given. The chondrule consists mostly of forsteritic olivine and plagioclase mesostasis with Fe,Ni-globules. The rim is unusually thick and enriched in xenomorphic iron sulfides grains, which indicates heating up to 950 °C. According to a ratio of SiO<sub>2</sub>/MgO in a bulk chemical composition of the rim, the chondrule accumulated a protoplanetary dust within a localized area of the nebula more enriched in MgO compared to other chondrules of the meteorite.

Наведено результати сканувальних електронно-мікроскопічних та енерго-дисперсійних досліджень високотемпературної олівінової хондри з неординарною тонкозернистою силікатно-сульфідною оболонкою, виявленої в полірованому шліфі метеорита Кримка.

Хондра діаметром 250 мкм має округлу форму та порфірову будову, яка представлена олівіновими зернами і плагіоклазовим мезостазисом з Fe, Ni-кульками.

Олівін діагностовано у вигляді ідіоморфних зерен з основними розмірами 5—15 мкм. Їхній хімічний склад відповідає форстериту ( $\text{Fa}_{1,86}$ ), змінюючись у більшості випадків у межах  $\text{Fa}_{0,6-5,2}$ . У незначній кількості наявні домішки  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , P та  $\text{MnO}$ .

Мезостазис відповідає нормативному плагіоклазу, який характеризується низьким вмістом Or-компонента ( $\text{Or}_{<0,24}$ ). В ядрі хондри мезостазис ( $\text{Ab}_{40}$ ) вміщує субмікронні зерна олівіну(?) і у відбитих електронах є світлішим, ніж на периферії хондри ( $\text{Ab}_{60}$ ).

Сульфід заліза та нікелісте залізо є типовими непрозорими фазами хондри і діагностовані у вигляді мікронних або великих (<30 мкм) сферичних утворень, що свідчить про загартування незмішуваного силікат-метал-сульфідного розплаву в процесі високотемпературного хондрутворення.

Хондру огортає неординарно широка (до 200 мкм) тонкозерниста сильно звітрена силікатно-сульфідна оболонка. Вона складена приховано-кристалічною силікатною основою та тонкими і крупними силікатними зернами і їхніми уламками. В деяких випадках проміжки між зернами виповнює плагіоклазовий(?) мезостазис. Мінеральний склад оболонки представлений переважно олівіном, значно менше — клинопіроксеном, а також сульфідом заліза та поодинокими зернами і реліктами нікелістого заліза.

Олівін є найпоширенішим мінералом оболонки хондри. Згідно з результатами дослідження у відбитих електронах, субмікронні та тонкі зерна за хімічним складом є однорідними, а великі зерна ( $\text{Fa}_{17-35}$ ) — переважно зональними в зв'язку зі збагаченням периферії зерен Fe-компонентом. В єдиному випадку відмічено велике (20—25 мкм) зерно олівіну ( $\text{Fa}_{26,5}$ ) полікристалічної будови.

Піроксени збагачені Wo-компонентом ( $\text{Fs}_{15,2}\text{En}_{43,4}\text{Wo}_{41,3}$ ) і лише в одному випадку діагностовано крупний (18 мкм) уламок зерна енстатиту ( $\text{En}_{91,1}$ ).

За даними енерго-дисперсійних досліджень двох точок плагіоклазового мезостазису, його компонентний склад відповідає  $\text{Ab}_{89,6}\text{An}_{8,59}\text{Or}_{1,82}$  та  $\text{Ab}_{86,1}\text{An}_{13,6}\text{Or}_{0,28}$ .



Таблиця 1. Валовий хімічний склад метеорита Кримка та оболонки хондри (в мас. %), за даними енерго-дисперсійних досліджень

| Компонент                      | метеорит Кримка* | Оболонка хондри |              | Компонент                      | метеорит Кримка* | Оболонка хондри |              |
|--------------------------------|------------------|-----------------|--------------|--------------------------------|------------------|-----------------|--------------|
|                                |                  | межі            | середнє (85) |                                |                  | межі            | середнє (85) |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,84             | 0,00—1,52       | 0,79         | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | —                | 0,00—0,21       | 0,02         |
| MgO                            | 25,0             | 13,6—24,5       | 19,1         | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,52             | 0,11—3,28       | 0,50         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,93             | 0,65—3,96       | 1,63         | MnO                            | 0,34             | 0,00—0,46       | 0,26         |
| SiO <sub>2</sub>               | 40,1             | 23,6—35,4       | 30,5         | FeO                            | 25,3             | 35,1—48,4       | 40,5         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,20             | 0,00—0,68       | 0,21         | Co                             | —                | 0,00—0,41       | 0,22         |
| S                              | 2,20             | 0,60—11,1       | 4,11         | Ni                             | 1,15             | 0,38—3,38       | 1,26         |
| K <sub>2</sub> O               | 0,07             | 0,00—0,14       | 0,02         | Fa, мол. %                     | 36,2             | 44,6—64,5       | 54,4         |
| CaO                            | 1,88             | 0,19—3,30       | 0,96         | SiO <sub>2</sub> / MgO         | 1,60             | 1,36—2,01       | 1,60         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,14             | 0,00—0,41       | 0,05         | FeO / (FeO + MgO)              | 0,50             | 0,59—0,76       | 0,68         |

\* За даними М.І. Дяконової та В.Я. Харитонові (1960).

Сульфід заліза представлений тонкими або розміром до 30 мкм ксеноморфними зернами, що вказує на їх нагрівання майже до температури плавлення, тобто до 950 °С. На відміну від зерен нікелістого заліза він зазнав суттєвого вивітрювання.

Ураховуючи високий ступінь вивітрювання зерен сульфиду заліза, валовий хімічний склад тонкозернистої оболонки необхідно сприймати як орієнтовний. Порівняно зі складом метеорита Кримка, він сильно збагачений S і FeO, дещо збагаченим на Ni та збідненим на SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> і MnO. Водночас відношення SiO<sub>2</sub> / MgO як індикатор у визначенні хімічної групи хондритів у валовому хімічному складі оболонки та метеорита співпадають, а відношення FeO / (FeO + MgO), що є базовими у визначенні ступеня окиснення речовини, в оболонці є вищим (табл. 1).

За результатами структурно-мінералогічних і хімічних досліджень з'ясовано, що порфірова хондра належить до високотемпературних олівінових хондр. Її головною структурно-мінералогічною особливістю є наявність незвичайно широкої чітко індивідуалізованої сильно збагаченої сульфідом заліза тонкозернистої оболонки, яка в постакреційний період зазнала в пропланетній туманності нагрівання до 950 °С. На відміну від інших хондр метеориту вона акреціювала протопланетний пил у збагаченій MgO області туманності.



## МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ ЛІТІУ З МІНЕРАЛІВ

*Ярошчук Д.А., Павлишин В.І.*

Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім М.П.Семененка НАН України,  
м. Київ, Україна

## METHODS OF LITHIUM EXTRACTION FROM MINERALS

*Yaroshchuk D.A., Pavlyshyn V.I.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

In theses there is described spodumene and petalite mineral concentrate obtaining technologies and what had conditioned developing of methods that are used for lithium extraction from them. There are mentioned most common methods for concentrate obtaining from raw pegmatite ore such as decryption and flotation. Further we look over main hydrometallurgical lithium extraction technologies such as acidic and alkaline methods that were used in the past and are still in use for lithium salts obtaining.

Літій — один із найважливіших елементів у техніці. Його використовують в акумуляторних батареях, змащувальних матеріалах, для виготовлення легких сплавів, виготовлення кераміки та скла, в атомній енергетиці.

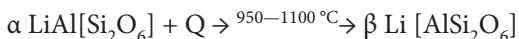
Літій — типовий літофільний елемент поширений у природі, але існує лише у сполуках — входить до складу багатьох мінералів. Характерним для літію є підвищення його вмісту у постмагматичних утвореннях гранітної магми. Родовища його сформувались на різних стадіях пегматитового процесу, найбільші в альбіт-сподуменових пегматитах.

У природі літій тісно асоціює з натрієм завдяки енергетичній схожості їх іонів. В Україні найважливіші мінерали літію — сподумен та петаліт — найчастіше трапляються в альбітизованих породах. Ізоморфізм літію у магнезіально-залізистих мінералах (біотити, піроксени, амфіболи, турмаліни) пояснюється близькістю розміру його іонного радіусу до магнію, заліза (II) та алюмінію.

Через малу атомну вагу у всіх мінералах літію його вміст низький, а оскільки в породі літійвмісних мінералів зазвичай також небагато, то постає необхідність перед вилученням літію з мінералів збагатити руду. До Другої світової війни концентрати мінералів літію отримували переважно розбиранням кристалів сподумену вручну [1], тому розробляли лише крупнокристалічні родовища.

З 1950-х рр. із підвищенням попиту на цінний метал виникла необхідність освоєння складних дрібнокристалічних руд з намаганням комплексно, по можливості, вилучати компоненти.

Одним із методів збагачення є декриптація [1], заснована на властивості сподумену здійснювати монотропний перехід (у разі нагріванні до 950—1100 °C)  $\alpha$  — сподумен  $\rightarrow$   $\beta$  — сподумен, який супроводжується зменшенням густини (з 3,2 до 2,4). Після нагрівання руди стає можливим відокремлення розширеного за об'ємом, відносно крихкого сподумену грохотінням, класифікацією або повітряною сепарацією. Петаліт у разі нагрівання до 650 °C також має властивість переходити у  $\beta$  — сподумен.



Для отримання концентратів використовують пінну флотацію [2].

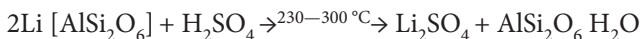
Пряму флотацію виконують у лужному середовищі з використанням аніонних збирачів (жирні кислоти та їхні похідні), в якому в пінний продукт переходять мінерали літію. У разі зворотної флотації у кислому середовищі з використанням катіонних збирачів (сульфованих масел) літієві мінерали депресуються, а у пінний продукт потрапляє "по-рожня" порода. Здебільшого для підвищення якості результату пряму та зворотню флотації комбінують. Знайшов промислове застосування також метод гравітаційного розділення мінералів у важких суспензіях [2].

Через низький вміст літію у мінералах в промисловості застосовують переважно гідрометалургійні методи його вилучення [2], які можна розділити на два етапи:

1. Розкладання мінералів з переходом літію у розчинні сполуки;
2. Концентрування літію в товарний продукт та його очищення від домішок.

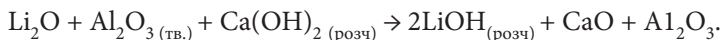
Як товарний продукт нині найчастіше використовують карбонат літію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  або гідроксид літію  $\text{LiOH}$ .

Кислотні методи переробки концентратів передбачають обробку безпосередньо розчином кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або спікання з кислими солями ( $\text{KHSO}_4$ ) [3]. Найефективніше працює метод обробки  $\beta$ -сподумену сірчаною кислотою що проходить за реакцією



потім з розчину сульфату літію, карбонат літію осаджують содою ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Іноді кислотний метод застосовують безпосередньо до незбагаченої руди.

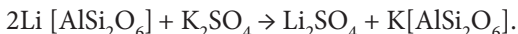
У лужних методах вилучення застосовують оксиди та гідроксиди металів, що діють як основи [3]. Як приклад можна навести спікання концентрату сподумену з CaO або CaCO<sub>3</sub>:



За подальшого вилугування спеку водою виходить розчин гідроксиду літію, який викристалізовується після упарювання у вигляді LiOH × H<sub>2</sub>O. Лужні методи іноді застосовують як допоміжні у підготовці сировини для подальшої обробки кислотою.

Метод переробки β-сподумену, за якого Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> отримують автоклавним вилугуванням мінералу концентрованим розчином Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, здійснюють за 200 °C [3]. Первинні продукти реакції — Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і алюмосилікати натрію у вигляді пульпи обробляють під тиском двоокисом вуглецю, переводячи Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в розчинну сіль LiHCO<sub>3</sub>. Розчин LiHCO<sub>3</sub> після відокремлення від нерозчинного залишку, декарбонізують, нагріваючи до 90° — CO<sub>2</sub> повертається в цикл.

Для розкладання літієвої сировини також застосовують хлориди та сульфати переважно лужних і лужноземельних елементів. Ці солі термічно стійкі в конкретних температурних умовах технологічного процесу. Метою є одержання розчину Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, з якого після очищення можна було б за допомогою (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> або K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> виділити Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



Основними продуктами взаємодії β-сподумену з K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> є Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і штучний лейцит. Таким чином, α→β перехід сподумену успішно використовується у методі термічного збагачення його руд. Це не просто структурний перехід, але й важлива внутрішньомолекулярна реакція. Вона збільшує параметри та крихкість ґратки мінералу, готує ґратку до подальших молекулярних перебудов під впливом високої температури, підвищує здатність β-сподумену реагувати з солями.

На основі взаємодії мінералів з K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можна отримувати сполуки літію не тільки з силікатних, а й з фосфатних мінералів, наприклад, амблігоніту, який легко сплавляється з K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без попереднього ретельного подрібнення [3]. Після обробки сплаву водою розчин Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> упарюють і звільняють від більшої частини K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в процесі його кристалізації.

Стисло описані вище методи можна вважати класичними, оскільки вони знайшли широке застосування в промисловості. Суттєві недоліки цих методів — висока енергоємність, великий об'єм і токсичність необхідних для вилучення реагентів. Оскільки в Україні основним мінеральним ресурсом для отримання літію постають сподумен і петаліт, вилученню літію саме з них була приділена основна увага. Методи вилучення літію з ропи сольових озер простіші за описані і включають лише стадії упарювання та співосадження нерозчинних солей [3].

Нині науковці напрацьовують методи вилучення літію з використанням дорогих катіон-селективних мембран електрохімічним шляхом [4], але вони розроблялись для обробки ропи та розчинів сульфату літію з метою отримання чистіших сполук літію. Тобто, по суті, не виключають обробку кислотами та нагрівання до високих температур. Пропонована нами технологія передбачає електроактиваційне мембранне вилучення літію безпосередньо з мінеральних монофракцій сподумену чи петаліту. На відміну від технології, запропонованої [4], наша технологія зможе забезпечити зменшення кількості етапів технологічного процесу та підвищити його екологічність через відмову від використання сірчаної кислоти, застосування пористих мембран замість катіон-селективних, виробництво яких є дуже шкідливим. Також, теоретично, можна виключити з технологічного процесу стадію монотропного переходу сподумену, але за неможливості відмови від цього ми спробуємо знизити енергоємність процесу застосуванням мікрохвильового нагріву.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Коган Б.И. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. Вып. 41. Литий. Госгеолтехиздат, 1959.
2. Митрофанов С.И. Техника обогащения руд. Основы металлургии. Металлургиздат, 1961.
3. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. *Химия*. 1970.
4. Patent WO2019/032670 A1, Lawrence Ralph, Swonger Steven Michael, Fludder. Robert Edward PACA.

# ЕКОЛОГІЧНА ГЕОЛОГІЯ

УДК 354.35:504.062/552.31

## ПРО РИЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ БЕЗПЕКИ В СФЕРІ ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ ТА ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ УКРАЇНИ

*Жикаляк М.В.*

Державне підприємство "Донецькгеологія",  
м. Бахмут — м. Київ, Україна, [dongeol@ukr.net](mailto:dongeol@ukr.net)

## ABOUT NATIONAL SECURITY RISKS IN THE SPHERE OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AND NATURAL RESOURCES OF UKRAINE

*Zhikalyak M. V.*

State enterprise "Donetsk Geology", Bakhmut-Kyiv, Ukraine, [dongeol@ukr.net](mailto:dongeol@ukr.net)

The imperfection of the current regulatory and legal framework in nature management and the inability of the leadership of the Ministry of Natural Resources and State Geological Survey to face challenges during the armed aggression of the Russian Federation against Ukraine contributed to the abuse of all positions and official powers of officials for the purpose of rent-seeking in the conditions of martial law and led to manifestations of large-scale damage to state interests and an increase in systemic risks of national security of Ukraine.

**Вступ.** Проблема колаборантів п'ятої проросійської колони в Україні має системний і перманентний характер. Агенти російського впливу в політичних партіях, силових і урядових структурах були присутні постійно, однак частково стали загальновідомими тільки після початку повномасштабної агресії російської федерації проти України. Куратори від ФСБ, регіональних, політичних і бізнесових деструктивних еліт України допомагали потенційним агентам впливу робити кар'єру в усіх регіональних і центральних органах влади та міністерствах і відомствах, поетапно проштовхуючи їх на все вищі й вищі лідерські посади.

Коротко зупинимось на наявних і потенційних ризиках національної безпеки України в діяльності Міністерства охорони довкілля та природних ресурсів (раніше Мінприроди) України і Державної служби геології та надр України.

**Виклад основного матеріалу.** Після реформування у 2011 р. Державної служби в Державну службу геології та надр України (Держгеонадра) за аналогією з країною-агресором (Росгеонедро) розпочалася перманентна деградація вітчизняної мінерально-сировинної бази, а наявна структура і функції природоохоронного і надроресурсного відомства держави стали некомпетентними, фрагментарними і малоефективними із згубленим впливом на національну економіку й ринково-інвестиційне удосконалення вітчизняної мінерально-сировинної бази з незабезпеченням енергетичної безпеки держави та сталого розвитку гірничовидобувної й переробної промисловості.

Неоіндустріальному ресурсно-інноваційному функціонуванню національної економіки в умовах поетапної інтеграції України в Європейський Союз (ЄС) та з урахуванням руйнівних наслідків російської збройної агресії немає альтернативи тільки на засадах екологічного ощадливого природокористування, модернізацій та сталого розвитку базових галузей промисловості.

Однак структура і форми управління в Міндовкіллі і Держгеонадрах не відповідають указаним стратегічним напрямам і чинному природоохоронному та надроресурсному законодавству, задекларованим у відповідних положеннях функціям і розробленим концепціям організації та стратегіям управління. Законодавче і нормативно-правове забезпечення перебуває на надзвичайно низькому незбалансовому рівні без комплексного економіко-правового обґрунтування з упередженим декларуванням корупційно-рентоорієнтованих норм і правил за принципом "маю право та без усвідомлення елементарної відповідальності за свої вчинки".

Природоохоронна робота Міндовкілля (Мінприроди) України та регіональних департаментів при облдержадміністраціях здійснювалась переважно шляхом збору та узагальнення різноманітної інформації без створення комплексної автономної мережі загальнодержавного і регіонального (обласного) моніторингу усіх складових природного середовища. Замість сприяння сталому розвитку громад, основні бюджетні кошти спрямовували на витратне функціонування системи поверхневих вод, будівництво сміттесортувальних і сміттепереробних комплексів, обслуговування комунальних потреб міст і заповідання від господарської діяльності прикордонних з російською федерацією територій, імовірно з метою їх консервування до початку російської збройної агресії та окупації.

З призначенням на посаду голови Держгеонадр України Романа Опімаха ситуація в галузі геології та надр з 2020 р. стала катастрофіч-

ною. Якщо 2016 р. фінансування керівництва та управління службою складало 8,2 %, то 2020 р. воно збільшилось до 150 % від загальної суми видатків за КПКВК 2704020 "Розвиток мінерально-сировинної бази", а бюджетне фінансування безпосереднього розвитку мінерально-сировинної бази відповідно зменшилося з 91,8 у 2016 р. до 0 % з 2022 р. До того ж не була врахована актуальність в у мовах воєнного стану виконання екологічних досліджень, загальнодержавного моніторингу підземних вод, буріння розвідувальних артезіанських свердловин для населення в зонах ризику та складання Держгеокарт масштабу 1 : 200 000 для звільнених від російської окупації територій і високоперспективних на вуглеводні та стратегічні корисні копалини площ і ділянок.

Держгеонадрами не забезпечено виконання основних пунктів рішення РНБО України від 16.07.2021, затвердженого Указом Президента України від 23.07.2021 № 306/2021. Замість цього були ліквідовані два геологічні підприємства та єдиний у галузі "Український державний геологорозвідувальний інститут" (УкрДГРІ), а найефективніші їхні структурні одиниці перетворені у фіктивні або малопродуктивні підрозділи створеної горезвісним Арбузовим під час президенства Януковича ДП "Українська геологічна компанія".

Бездіяльність, злива популістських заяв, системне знищення державних геологічних підприємств галузі з імітацією реформування, фаховий та економіко-правовий нігілізм нинішнього керівництва Держгеонадр особливо проявились в умовах збройної агресії російської федерації проти України.

Самоусунувшись від управління підзвітними підприємствами і організаціями, більше місяця після 24.02.2022 голова Держгеонадр разом із керівництвом Міндовкілля відзначилися появою на роботі наказом від 28.02.2022 № 162 про скасування бюджетного фінансування та перехідних об'єктах держзамовлення, не забезпечивши організацію евакуації галузевих підприємств і організацій із зони бойових дій згідно з системами цивільного захисту Міндовкілля у особливий період.

Наведені вище факти можна розцінювати як злочинну бездіяльність в умовах воєнного стану, наявність у розподілі бюджетних коштів конфлікту інтересів і зловживання своїми посадовими повноваженнями (п.п. 23 п. 11 Положення "Про Державну службу геології та надр України").

Після встановлення Мінекоресурсів України повного контролю над функціонуванням Держгеонадр ситуація в сфері геолого-економічних досліджень і загальнодержавного моніторингу підземних вод тільки погіршилася аж до повного скасування бюджетного фінансування

цих надзвичайно важливих в умовах воєнного стану напрямів, незважаючи на затвердження Кабінетом Міністрів України національного плану дій з охорони навколишнього середовища на період до 2025 р. та розроблення Стратегії розвитку водної політики України — "Водна стратегія — 2050". До того ж витратне і малоконтрольоване бюджетне фінансування Агентства водних ресурсів України та бюджетне утримання чиновників від екології на загальнодержавному рівні й областях здійснюються майже в повному обсязі.

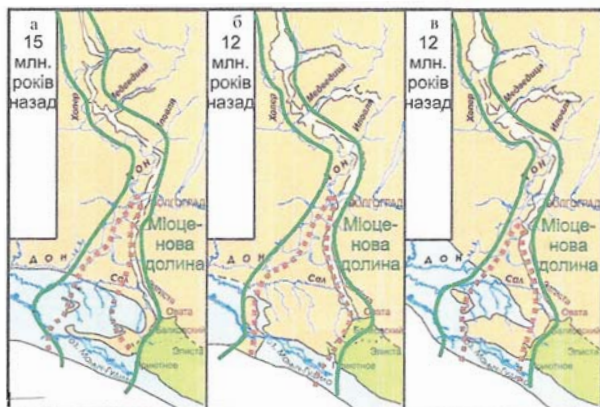
Безумовно, між Міндовкілля та Держгеонадрами повинен бути внутрішній діалог і співпраця щодо визначення першочергових мінерально-сировинних потреб держави, централізованого виконання геологічного, гідрогеологічного, інженерно-геологічного і екологічного моніторингу підземних вод і небезпечних геологічних процесів. Нові організаційні форми управління в системі Держгеонадр необхідно впроваджувати відповідно до удосконалених функцій, фахового і наукового потенціалу, сервісних можливостей та врахування досягнень вітчизняної геологічної науки і багатого досвіду Геослужби Європейського Союзу.

В Україні з 2016 р. запроваджено басейновий інтегральний принцип районування та управління водними ресурсами держави відповідно до Директив Європейського Союзу. Однак за ухвалення відповідних нормативно-правових і регуляторних активів усталений басейновий статус р. Сіверський Донець було упереджено понижено до суббасейну р. Дон на підставі комплексно не обґрунтованої Агентством водних ресурсів "Схеми гідрографічної мережі України" (с. 178—179 Національного атласу України. Київ: Картографія, 2009).

У схемі також неправильно визначений вододіл річок Приазов'я на сході України та в межах Ростовської області росії. До того ж не були використані усі наявні палеогідрографічні, ландшафто-геоморфологічні, фізико-географічні, геолого-тектонічні, інженерно-геологічні, гідрогеологічні, гідроморфологічні та гідрологічні дані. Палеогеографічними дослідженнями минулих років було встановлено, що Північно-Донбаська палеоріка (Палео-Донець або Пра-Донець) є найбільшою викопною річкою на сході України, руслова долина якої достовірно виділена за результатами літолого-фаціальних досліджень тріасових і неоген-четвертинних відкладів як невід'ємна привододільна складова мегабасейну Палео-Дніпра. Більше того, Донецький вугільний басейн (Донбас) отримав свою всесвітньо відому назву в 1829 р. з ініціативи вченого-слобожанина Є.П. Ковалевського за назвою р. Сіверський До-



**Рис. 1.** Міоценові долини Палео-Дону (за М.Н. Грищенком, 1952; А.С. Застрожиновим, 2009; Г.Н. Родзянком, 1965, 1970)



нець, а не р. Дон, оскільки р. Сіверський Донець приймає у своє русло-лоно усі притоки з басейнової водозабірної площі, промиває і збагачує тріщинно-карстові води на лівобережжі та суттєво покращує водний баланс напівзакритого і відкритого Донбасу (рис. 1).

Систематичними дослідженнями білоруських і російських вчених доведена спорідненість у палеографічному розвитку Палео-Дону (міоцен) і Пра-Дону (пізній плейстоцен) з формуванням єдиного з Пра-Маничем Донського басейну. Однак після останнього зледеніння біля 10 тис. рр. тому сформувався (утворився) Північно-Сальський мореновий вал, а русло р. Дон різко повернулось у західному напрямку і сформувало спільно з р. Сіверський Донець єдину дельтовану долину, оскільки Таганрозька затока тоді доходила до широти нинішнього м. Ростов-на-Дону. Тому тут відсутні тераси р. Дон і широко представлені тільки тераси р. Сіверський Донець. До цього часу в північній частині Азово-Батайської долини збереглися русла і ярики р. Сіверський Донець під назвою Сухий Донець та Мертвий Донець, а північна частина великої дельти без всяких сумнів є дельтою р. Сіверський Донець. Крім того, вододіл річок Приазов'я на території Ростовської області знаходиться в 12—15 км на північ від м. Ростов-на-Дону (рис. 2, 3).

Таким чином на території південно-східної України та в межах прикордонних областей російської федерації басейн р. Сіверський Донець за всіма ознаками і чинниками є самостійним річковим басейном як підземних, так і поверхневих вод. Суббасейновий статус р. Сіверський Донець як басейну р. Дон, на мою думку, був установлений проросій-

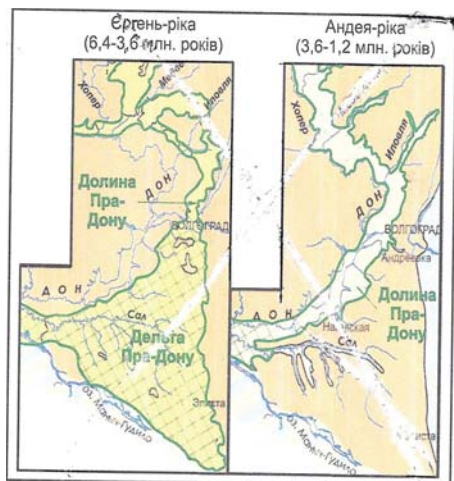


**Рис. 2.** Долина Пра-Дону в період Єргень-ріки і Андрей-ріки (за М.Н. Грищенком і Ю.А. Петраковичем, 1939; Г.В. Холмовим, 1984)

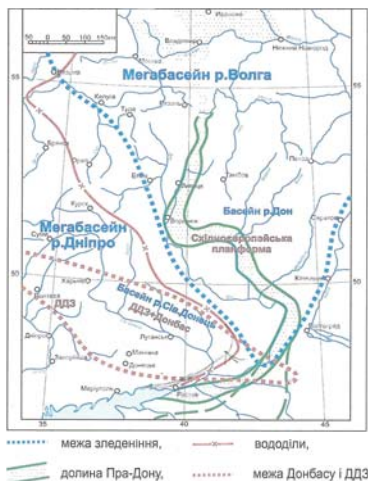


**Рис. 3.** Схема водних басейнів у максимальну стадію зледеніння межиріччя Дніпра Волги (600 тис. рр. тому; за В.А. Бримовим, 1984; А.С. Застрожоновим, 2009; Г.І. Горьцьким, 1961, 1964, 1970; Н. Грищенком, 1952; Г.Н. Родзянком, 1947, 1965, 1984):  
1 — межа зледеніння, 2 — долина Дону, 3 — вододіли, 4 — межа Донбасу і ДДЗ

ськими агентами впливу не тільки для суттєвого спрощення і мінімізації мережі моніторингу поверхневих вод, але й для обґрунтування даної території як особливого російського річкового басейну з метою активізації в регіоні проявів сепаратизму та виправдовування в подальшому широкомасштабної збройної агресії російської федерації проти України. Не випадково мої обґрунтування та звернення щодо внесення змін у Водний кодекс України про відновлення басейнового статусу р. Сіверський Донець блокували колишній заступник Міністра Міндовкілья Хорев М.Ю. та куратор від ОБСЄ — громадянин Швейцарії Ніколай Денисов. Це підтверджується виділенням зараз фіктивного (не існуючого) басейну р. Сіверський Донець та Нижнього Дону.

Недосконалість нормативно-правової бази у сфері надрокористування залишається невирішеною, незважаючи на декларування Держгеонадрами прозорості, відкритості та доступності. Методика і практика геолого-економічних досліджень і експертиз існують без обґрунтування та врахування вододобувної цінності корисних копалин у надрах, у зв'язку з чим у по-

садових осіб є можливість трактувати на свій розсуд процедурні аспекти та умови надрокористування під час оформлення спецдозволів з метою геологічного вивчення ділянок надр чи видобування корисних копалин.

Низький фаховий рівень, рентоорієнтована поведінка, прикрита декларативним реформуванням (знищенням!) галузі та нездатність керівництва Держгеонадр і Міндовкілля України протистояти викликам в умовах широкомасштабної збройної агресії російської федерації проти України призвели до намірів перетворити Державну службу геології та надр України в "Офісну контору" з продажу спецдозволів на користування надрами. До того ж не враховуються не тільки установлені аспекти загальнодержавних функцій і вікові традиції вітчизняної геології, але й ігнорується значний досвід розвинутих країн з ринковою економікою та не враховуються комплексні рекомендації експертів Єврогеослужби і Геослужб Канади та США від 16.02.2016. На мою думку, все це можуть здійснювати тільки вороги держави Україна та агенти впливу країни-агресора.

Необхідно відмітити, що пряму відповідальність за поетапну деградацію Державної служби геології та надр України і кризовий стан в реалізації державної політики в галузі геології та надр несе не тільки голова Держгеонадр, але й посадові особи та куратори від Кабінету Міністрів України, яких можуть об'єднувати рентоорієнтовані інтереси, пов'язані з процедурою та розподілом коштів у процесі оформлення спецдозволів на користування надрами.

Висновки. Реформування природоохоронної, надроресурсної та сервісної геологічної діяльності з метою мінімізації проросійського впливу і уникнення ризиків екологічної, економічної та національної безпеки в діяльності Мінекоресурсів і Держгеонадр України необхідно реалізовувати на підставі досвіду Центрально-Європейських і Прибалтійських країн, визначення першочергових потреб держави в мінеральних ресурсах, пріоритетності екологічних і моніторингових досліджень та інноваційно-інвестиційних перспектив вітчизняних надр.

Класик вітчизняної науки — академік В.І. Вернадський у своїх наукових працях про ноосферу неодноразово підкреслював, що вода на нашій планеті — один із мінералів, який за своїм розповсюдженням (і використанням) немає собі рівного. Тому відновлення басейнового статусу р. Сіверський Донець має надзвичайно важливе природоохоронне значення для забезпечення екологічної та національної безпеки південно-східних регіонів України.

## **ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОШИРЕННЯ МАНГАНУ У ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ УКРАЇНИ**

***Кошлякова Т.О.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, tatianakoshliakova@gmail.com

## **ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF MANGANESE DISTRIBUTION IN GROUNDWATERS OF UKRAINE**

***Koshliakova T.O.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, tatianakoshliakova@gmail.com

The results of hydrogeochemical studies on the identification of the features of manganese distribution in drinking groundwater of conditionally clean and technologically polluted territories of Ukraine are presented, as well as the assessment of the influence of inorganic ligands characteristic of the investigated groundwater on the behavior of  $Mn^{2+}$  depending on the initial conditions of the water environment. Manganese and ferrum concentrations in the samples of the studied groundwater were determined using the high-precision method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). Using the specialized software tools Hydra and Medusa, the finding forms of manganese depending on the pH of the water environment in studied samples were calculated. The obtained results can serve as a basis for the selection of criteria when performing biogeochemical zoning of the territory of Ukraine.

Представлене дослідження присвячене вивченню особливостей поширення та геохімічної поведінки мангану та його сполук у питних підземних водах різних регіонів України. Вивчено підземні води низки як умовно чистих (м. Київ, Житомирська область (с. Високий Камінь), Вінницька область (с. Вінницькі Хутори), Рівненська область (с. Жобрин)), так і техногенно забруднених (Київська область (с. Підгірці), Дніпропетровська область (с. Божедарівка)) територій України. Вибір саме цього мікроелементу зумовлений тим, що, згідно з останніми публікаціями Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) [1], на відміну від інших мікроелементів, біологічна роль яких доведена, саме манган надходить до організму людини переважно з водою, а не з продуктами харчування.

На першому етапі дослідження було згруповано та проаналізовано вибірки з результатами мікроелементного аналізу зразків підземних вод

за вмістом манагну і феруму з шести різних локацій. У результаті аналізу досліджуваних вибірок було виявлено, що медіанний вміст мангану для усіх обстежених територій не перевищує ГДК. Винятком є підземні води с. Підгірці, де концентрація елементу перевищує норматив майже учетверо. Аналогічна закономірність притаманна і для феруму, вміст якого у водах с. Підгірці перевищує ГДК у 2,4 рази. Такі аномально високі значення (порівняно з іншими обстеженими територіями) свідчать про високий ступінь органічного забруднення ґрунтів і, відповідно, підземних вод, відходами, які накопичуються в межах Київського полігону № 5. Кореляційний аналіз двох вибірок, що відповідають концентраціям мангану та феруму у обстежених підземних водах, не встановив статистично значимого зв'язку. Тобто процеси концентрування цих елементів у воді в цьому випадку підпорядковуються різним геохімічними чинникам.

Розрахунок коефіцієнта концентрації відносно медіанного вмісту ( $K_c$ ) дав змогу виявити ступінь підвищення вмісту мангану і феруму у досліджених зразках води. За даними розрахунків, високі показники перевищення фонового вмісту характерні для с. Підгірці ( $K_c$  для мангану становить 3,7, для феруму — 2,4). Оскільки для решти зразків перевищень фонових концентрацій не зафіксовано, розраховані для них коефіцієнти концентрації слугують для оцінки ступеня відхилення медіанних значень концентрацій досліджених мікроелементів від фону. Відповідно, за  $K_c$  для мангану ланцюг інтенсивності концентрування матиме наступний вигляд: 0,54 (Дніпропетровська область) > 0,38 (Вінницька область) > 0,32 (м. Київ) > 0,1 (Рівненська область) > 0,02 (Житомирська область). Для феруму ланцюг інтенсивності концентрування дещо відмінний: 0,51 (м. Київ) > 0,39 (Дніпропетровська область) > 0,31 (Рівненська область) > 0,04 (Житомирська область) > 0,01 (Вінницька область). Таким чином, найбільші відхилення від фону за манганом характерні для Дніпропетровської області, за ферумом — для м. Києва.

Оскільки глибина колодязів і свердловин у межах обстежених територій суттєво різна (від 5 до 90 м), було виконано порівняльний аналіз з метою встановлення залежності між концентраціями мангану та феруму і глибиною водозабірних споруд. Було виявлено загальну закономірність — вміст мангану (так само як і феруму) не залежить від глибини водозабірної споруди. Аномально високі концентрації виявлено лише для неглибоких колодязів с. Підгірці, однак ключовим фактором у цьому випадку автор вважає вплив техногенного органічного забруднення від звалища побутових відходів. З хімічної точки зору, манган природного

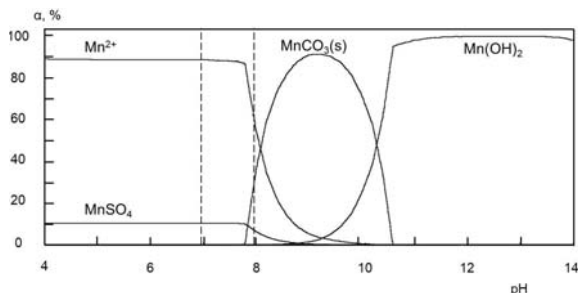


**Рис. 1.** Графік залежності форм знаходження  $Mn^{2+}$  (у відсотках) у воді від величини pH середовища (умовно чиста територія, склад води гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий), штрих-пунктиром позначено межі pH

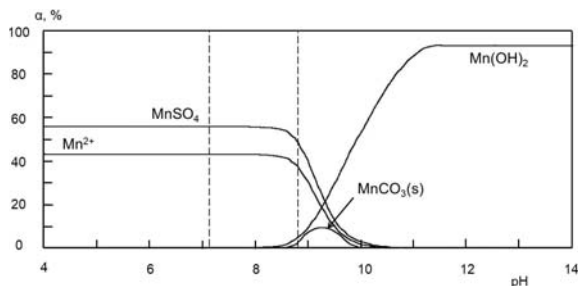


**Рис. 2.** Графік залежності форм знаходження  $Mn^{2+}$  (у відсотках) у воді від величини pH середовища (техногенно забруднена територія, склад води хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий), штрих-пунктиром позначено межі pH

походження має концентруватись у глибоких міжпластових водоносних горизонтах, для яких характерними є безкисневі умови та низькі темпи водообміну [2]. Однак для досліджених автором підземних вод ця закономірність не витримується. Подібні результати були отримані шотландськими [3] та фінськими [4] вченими. Ймовірніше за все, це явище пов'язане з техногенним навантаженням на підземну гідросферу, що є загальною проблемою для більшості країн світу. За таких умов природні закономірності поширення мікроелементів у підземних водах значно порушуються внаслідок антропогенної діяльності. І такий вплив здійснюється у двох напрямках: прямо — надходження мангану техногенного походження безпосередньо у ґрунтові води через забруднені ґрунти і далі вниз до глибинних підземних вод, а також опосередковано — через порушення гідродинамічного режиму водоносних горизонтів, що прискорює темпи водообміну та залучає кисень до водної системи.

На подальшому етапі дослідження було виконано оцінку впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку  $Mn^{2+}$  залежно від вихідних умов водного середовища. За допомогою спеціалізованих програмних засобів Hydra та Medusa було виконано розрахунок форм знаходження мангану в досліджуваних зразках води



залежно від рН. Крім концентрацій мангану, феруму та величини рН у розрахунку були враховані такі показники хімічного складу підземних вод: вміст іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{Na} + \text{K})^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Вміст форм  $\text{Mn}^{2+}$  було розраховано з використанням констант стійкості, наведених у [5, 6]. Оскільки загальний хімічний склад обстежених підземних вод у межах умовно чистих та техногенно забруднених територій розрізняється (в першому випадку превалює гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий склад, в другому — хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий), моделювання форм знаходження двовалентного мангану виконано для них окремо. Результати термодинамічного моделювання представлені на рис. 1, 2.

За даними Л.О. Мельник [7], манган та його сполуки мають здатність мігрувати у водних розчинах в широкому інтервалі рН. Для природного водного розчину гідрокарбонатного складу початок утворення малорозчинних сполук гідроксиду мангану відповідає рН середовища 8, що зумовлено взаємодією  $\text{Mn}^{2+}$  з іонами  $\text{CO}_3^{2-}$  [7]. Виконані автором побудови та розрахунки допомогли встановити аналогічну закономірність для обстежених підземних вод умовно чистих територій (що мають гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий склад). В цьому випадку так само на верхній межі рН (що відповідає величині 8) починається випадіння в осад малорозчинних сполук гідроксиду мангану, за величини рН 7,8 невеликий відсоток мангану випадає в осад у вигляді карбонату (рис. 1). Однак більша частина мангану в межах рН середовища, притаманного для досліджених зразків води, знаходиться у розчинній формі: 89 % у вигляді вільного іону  $\text{Mn}^{2+}$ , 11 % — у формі  $\text{MnSO}_4$ . Для техногенно забруднених територій (що мають хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий склад) співвідношення форм знаходження мангану характеризується певними відмінностями (рис. 2). На верхній межі рН (що відповідає величині 8,8) до 5—7 % мангану випадає в осад у вигляді сполук  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  та  $\text{MnCO}_3$ . До того ж більша частина мангану в межах рН середовища, притаманного для досліджених зразків води, знаходиться у розчинній формі: 56 % у формі  $\text{MnSO}_4$ , 44 % — у вигляді вільного іону  $\text{Mn}^{2+}$ .

Таким чином, отримані результати добре узгоджуються з літературними даними щодо найрозповсюдженіших форм знаходження мангану у підземних водах [2]. Автор вважає доцільним продовжити вивчення поведінки та форм міграції мікроелементів, біологічна роль яких доведена, у питних підземних водах України із використанням високоточного ICP-MS аналізу та сучасних спеціалізованих програмних засобів, таких як Hydra & Medusa, WATEQ4F та GEMS v.3.2.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization, 2022. 614 p.
2. Nadaska G., Lesny J. and Michalik I. Environmental Aspect of Manganese Chemistry. *Health and Environmental Journal*. 2010. P. 1—16.
3. Homoncik Sally C., MacDonald Alan M., Heal Kate V., Dochartaigh Brighid É.Ó. and Ngwenya Bryne T. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Science of the Total Environment*. 2010. No. 408 (12). P. 2467—2473.
4. Kousa Anne, Komulainen Hannu, Hatakka Tarja, Backman Birgitta and Hartikainen Sirpa. Variation in groundwater manganese in Finland. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021. No. 43. P. 1193—1211.
5. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград: Гидрометеиздат, 1985. 268 с.
6. Wilson D.E. Surface and complexation effects on the rate of Mn (II) oxidation in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*/ 1980. No. 44(9). P. 1311—1317.
7. Мельник Л.О. Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення: автореф. дис. ... д-ра хім. наук: 21.06.01. Київ, 2016. 42 с.

УДК 550.4:556.3

## ПІДЗЕМНІ ВОДИ ТРІЩИНУВАТИХ КРИСТАЛІЧНИХ ПОРІД УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА: ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНИЙ АСПЕКТ

**Кошлякова Т.О., Кураєва І.В.**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, tatianakoshliakova@gmail.com

## GROUNDWATERS OF THE UKRAINIAN SHIELD FRACTURED CRYSTALLINE ROCKS: ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL ASPECT

**Koshliakova T.O., Kuraieva I.V.**

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, tatianakoshliakova@gmail.com

The purpose of the research was to study the hydrogeochemical features of groundwaters of the Ukrainian Shield fractured crystalline rocks on the example of Vinnytsia and Zhytomyr regions. The similarity of the quantitative and qualitative composition of groundwater confined to the same hydrogeological structure was proven. The dominant role of sulfates in the anionic composition of water samples from Zhytomyr region was established. Using the



method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), the features of the trace element composition of investigated groundwaters were revealed. The key potential risks for the health of the population, which constantly uses the investigated groundwaters for economic and potable needs, was outlined. The results of this study can serve as a basis for the development of such an applied geological direction as medical geology.

На сьогодні переважна більшість водоспоживачів України для забезпечення господарсько-питних потреб використовує поверхневі джерела. Для великих міст це води річок Дніпро, Дністер, Південний Буг, Сіверський Донець тощо. Однак, як слушно зазначає В.М. Шестопалов зі співавт. [1], крім незадовільного сучасного екологічного стану, поверхневі джерела водопостачання є вкрай вразливими у разі виникнення надзвичайних ситуацій природного чи техногенного походження. В нинішніх умовах збройної російської агресії проти України ці ризики виросли в рази. Саме тому особливій актуальності набуває розбудова альтернативних джерел водопостачання населення України за рахунок захищених від прямих надходжень забруднювальних речовин підземних вод, які характеризуються стабільним у часі хімічним складом, фізико-хімічними та мікробіологічними показниками.

**Об'єктом дослідження** є підземні води тріщинуватих кристалічних порід докембрію, які, згідно з сучасним гідрогеологічним районуванням, належать до водоносної системи Українського щита. **Предметом** — гідрогеохімічні особливості підземних вод зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (на прикладі Вінницької області) та водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (на прикладі Житомирської області).

Протягом 2020 р. автори здійснили пробовідбір зразків води зі свердловин, розташованих на присадибних ділянках населених пунктів с. Вінницькі Хутори та с. Високий Камінь, які розташовані в межах Вінницької та Житомирської областей відповідно. Глибина свердловин коливалася в межах від 10—20 м (с. Високий Камінь) до 25—35 м (с. Вінницькі Хутори). Загалом відібрано 20 зразків води (по 10 зразків з кожної області дослідження). На попередньому етапі дослідження автори дослідили загальний хімічний склад досліджуваних вод та виконали порівняльний аналіз, який допоміг виявити такі особливості.

1. Підземні води зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) за своїм складом є сульфатно-гідрокарбонатними магнієво-кальцієвими. Згідно з вітчизняними нормативними вимогами перевищень ГДК не зафіксовано. Результати

оцінки якості води (відповідно до ДСТУ 4808:2007 "Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання") за блоком загальносанітарних хімічних показників характеризували досліджені підземні води за середніми значеннями блокового індексу ( $I_{\text{п сер.}}=1,75$ , клас 2, підклас 1—2) як перехідні за якістю від "відмінної" дуже чистої до "доброї", чистої. Якщо порівнювати отримані результати з даними обстеження цих підземних вод за [2], то можна говорити про відносне погіршення якості води за чотири роки, адже раніше її якість за середніми значеннями відповідала 1 класу ("відмінна", дуже чиста з ухилом до класу "доброї", чистої води бажаної якості).

2. Підземні води водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь) за своїм складом є гідрокарбонатними магнієво-кальцієвими. Згідно з вітчизняними нормативними вимогами перевищень ГДК не зафіксовано. Винятком є лише показник загальної жорсткості, величина якого фактично відповідає величині ГДК відповідно до нормативу ДСТУ 7525:2014 Державний стандарт України "Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості". Результати оцінки якості води за блоком загальносанітарних хімічних показників характеризували досліджені підземні води за середніми значеннями блокового індексу ( $I_{\text{п сер.}}=1,63$ , клас 2, підклас 1—2) як перехідні за якістю від "відмінної" дуже чистої до "доброї", чистої.

Таким чином, за блоком загальносанітарних хімічних показників досліджувані підземні води з двох різних областей подібні, відповідають одному й тому самому класу якості. Співвідношення катіонів у складі також є однаковим. Відмінності спостерігаються у аніонному складі. У зразках води з Вінницької області домінують сульфати (їх концентрація у чотири рази більша за виявлену у підземних водах Житомирської області). Додатково для підземних вод Житомирської області ми проаналізували динаміку змін у часі таких показників загального хімічного складу як загальна мінералізація, іони Ca, Mg,  $\text{SO}_4$  та Cl. Період спостережень за коливаннями концентрацій вказаних показників охоплював березень 2017 — грудень 2019 рр. [3]. Відомо, що інтенсивність водовідбору, яка визначає гідродинамічні умови взаємодії поверхневих і підземних вод, є одним з головних чинників зміни їхнього хімічного складу. Було виявлено значущу кореляцію між концентраціями Mg,  $\text{SO}_4$ , Cl та їх нормованими показниками за величиною водовідбору. Коефіцієнти кореляції Пірсона R становили, відповідно: для Mg 0,82; для  $\text{SO}_4$  0,63; для Cl 0,76. Отримані результати свідчать, що у водоносному горизонті

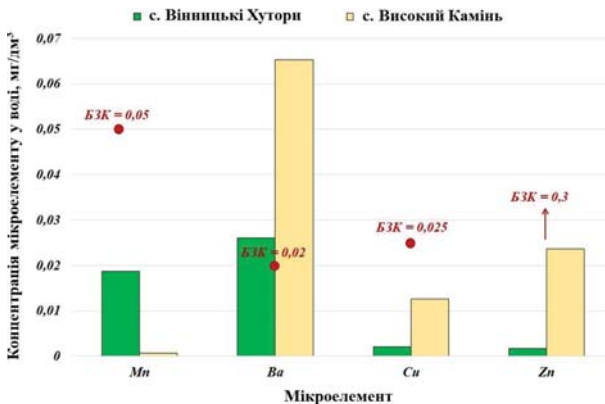


**Рис. 1.** Діаграма концентрацій Mn, Ba, Cu та Zn у підземних водах зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) та водоносному горизонті у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь); БЗК — біологічно значима концентрація мікроелементів за [4]

тріщинуватості зони кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання за збільшення водовідбору підвищується вміст мінеральних речовин, що підтверджує гіпотезу про істотну роль антропогенного чинника у формуванні хімічного складу досліджуваних підземних вод.

На подальшому етапі авторами було вивчено мікроелементний склад зразків досліджуваних підземних вод. Загалом було проаналізовано 10 мікроелементів (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Pb, U-238). Вибір даних хімічних елементів зумовлений тим, що Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) для них розроблено нормативи. Це дає змогу оцінити підземні води з точки зору потенційних ризиків для здоров'я населення, що їх споживають. Також була надана характеристика кожного з досліджених мікроелементів з точки зору їхньої користі або токсичного впливу на здоров'я людини. Виконано порівняльний аналіз мікроелементного складу підземних вод з величинами біологічно значимих концентрацій (БЗК), обрахованих за методикою [4], а також з нормативами ВООЗ [5]. Графічно результати порівняльного аналізу представлені у вигляді відповідних діаграм (одна з представницьких діаграм для Mn, Ba, Cu та Zn зображена на рис. 1).

У результаті з'ясовано, що перевищень нормативів, встановлених ВООЗ, не зафіксовано. Натомість спостерігаються істотні відхилення від величин БЗК. У зразках підземних вод зони підвищеної тріщинуватості

докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) зафіксовано нестачу у воді таких есенціальних елементів як Cr, Mn, Cu та Zn. До того ж вміст Cu у цьому водоносному горизонті у шість разів менший, ніж у обстежених підземних водах Житомирської області, та у 12 разів менший за БЗК. Аналогічні співвідношення притаманні і для Zn. Вміст його майже у 14 разів менший, ніж у Житомирській області, та на багато порядків менший за БЗК. Концентрація Ba відповідає встановленій для нього величині БЗК. Нижчі за БЗК величини важких металів — Ni, Cd, Pb. У зразках підземних вод із водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь) зафіксовано нестачу у воді таких есенціальних елементів як Mn, Cu та Zn. До того ж вміст Mn у цьому водоносному горизонті у 30 разів менший, ніж у обстежених підземних водах Вінницької області, та на кілька порядків менший за БЗК. Концентрація Cr відповідає встановленій для нього величині БЗК. Концентрація Ba втричі перевищує БЗК. Нижчі за БЗК величини важких металів — Ni, Cd, Pb. Оскільки перевищень ГДК за потенційно токсичними (за високих концентрацій) важкими металами (Ni, Cd, Pb) у досліджуваних підземних водах не було зафіксовано, пов'язані з ними ризики для місцевого населення відсутні. Натомість високий вміст Ba у водах Житомирської області потенційно може бути пов'язаний із виникненням таких захворювань як нефропатія та гостра гіпертензія. Наголошено на високих ризиках виникнення геохімічних ендемій у межах обстежених областей у разі регулярного вживання досліджених підземних вод, що пов'язані з суттєвим дефіцитом у воді таких життєво важливих елементів як Cr (у Вінницькій області), Mn, Cu і, особливо, Zn, вміст якого критично низький.

Таким чином, встановлені особливості мікроелементного складу підземних вод тріщинуватих кристалічних порід Українського щита дали змогу окреслити коло потенційних ризиків для здоров'я населення, яке постійно використовує їх для господарсько-питних потреб. Отримані результати можуть слугувати підґрунтям для розвитку такого прикладного геологічного напряму як медична геологія.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Шестопалов В.М., Стеценко Б.Д., Руденко Ю.Ф. Підземні води тріщинуватих кристалічних порід як резервне джерело водозабезпечення Вінниці (Україна). *Геол. журн.* 2018. № 1(362). С. 5—16.
2. Шунков В.С., Єзловецька І.С. Оцінка якості джерел питного водопостачання Вінницької області. *Вода і водоочисні технології.* 2016. № 2(19). С. 32—39.

3. Кошлякова Т., Кураєва І., Кошляков О., Олексенко Л., Швайка І., Проскурка Л. Мікроелементний склад питних підземних вод на території Коростишівського району Житомирської області у системі гідрогеологічного моніторингу. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*. 2022. № 2 (97). С. 85—91.

4. Барвиш М.В., Шварц А.А. Новый подход к оценке микрокомпонентного состава подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения. *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геоэкология*. 2000. № 5. С. 467—473.

5. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization, 2022. 614 p.

УДК 550.4

## **ГЕОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ФТОРУ У ВОДНИХ ДЖЕРЕЛАХ РАХІВСЬКОГО РАЙОНУ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ**

***Крюченко Н.О.<sup>1</sup>, Жовинський Е.Я.<sup>1</sup>, Папаруга П.С.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, nataliya.kryuchenko@gmail.com

<sup>2</sup> Карпатський біосферний заповідник Міністерство енергетики та захисту  
довкілля України, м. Рахів, Україна, paparyga.ps@ukr.net

## **GEOCHEMICAL ASPECTS OF FLUORINE IN WATER SOURCES OF THE RAKHOV DISTRICT OF THE TRANSCARPATHIA REGION**

***Kryuchenko N.O.<sup>1</sup>, Zhovynskyi E.Ya.<sup>1</sup>, Paparyga P.S.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, nataliya.kryuchenko@gmail.com

<sup>2</sup> Carpathian Biosphere Reserve Ministry of Energy and Environmental Protection  
of Ukraine, Rakhiv, Ukraine, paparyga.ps@ukr.net

A study of the sources of hydrocarbonate-calcium low-mineralized waters of the Rakhiv district of the Transcarpathia region was conducted regarding the content of fluorine and other trace elements (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li). The microelement composition of the sources was determined using the method of ICP-MS, statistical parameters were calculated — minimum, maximum, average content. Deficiency of fluoride ions in water (0,19—0,25 mg/dm<sup>3</sup>) was established. Average positive correlations of fluorine with lithium, selenium, and arsenic were revealed. It was noted that source number 6 is enriched with trace elements, relative to other sources.

Фториди є однією з характерних домішок ґрунтових і підземних вод, а сам фтор є дуже важливим компонентом, що має високу біологічну актив-

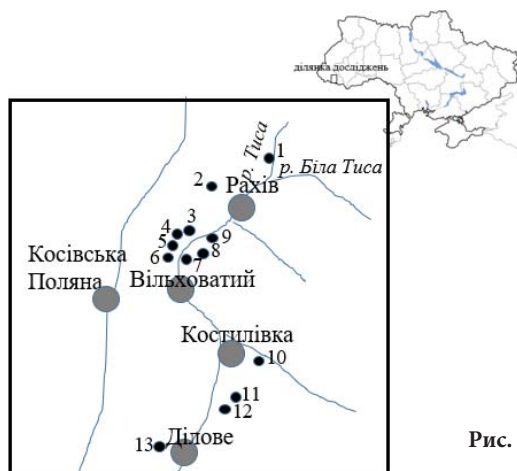


Рис. 1. Схема розташування джерел на ділянці Рахів-Ділове

Таблиця 1. Статистичні характеристики розподілу хімічних елементів у водних джерелах

| Хімічний елемент | Середній вміст | Мінімальний вміст | Максимальний вміст | ГДК [1] | ГДКрг [2] |
|------------------|----------------|-------------------|--------------------|---------|-----------|
| V                | 0,000057       | 0,000008          | 0,000699           | 0,1     | —         |
| Cr               | 0,000079       | 0,000018          | 0,000297           | 0,05    | 0,02      |
| Ni               | 0,000849       | 0,00003           | 0,00602            | 0,1     | 0,01      |
| Cu               | 0,000467       | 0,00001           | 0,002156           | 1,0     | 0,001     |
| Zn               | 0,002526       | 0,0001            | 0,01057            | 5,0     | 0,01      |
| As               | 0,000445       | 0,00001           | 0,01954            | 0,05    | 0,05      |
| Se               | 0,00001        | 0,00001           | 0,00172            | 0,01    | 0,08      |
| Mo               | 0,000289       | 0,000006          | 0,006773           | 0,25    | —         |
| Ag               | 0,000004       | 0,000001          | 0,000101           | 0,05    | —         |
| Cd               | 0,00001        | 0,000001          | 0,000062           | 0,001   | 0,005     |
| Sn               | 0,000113       | 0,000057          | 0,000955           | 2,0     | —         |
| Sb               | 0,00004        | 0,00001           | 0,00042            | 0,05    | —         |
| Hg               | 0,000003       | 0,000001          | 0,000038           | 0,005   | —         |
| Pb               | 0,00003        | 0,000001          | 0,00322            | 0,03    | 0,006     |
| F                | 0,19000        | 0,10000           | 0,250000           | 1,5     | —         |
| Li               | 0,04000        | 0,03000           | 0,20000            | 0,03    | —         |
| pH               | 7,02           | 6,99              | 7,1                | —       | —         |

Примітка. "—" — не встановлено.

ність. У питній воді діапазон концентрацій фтору, безпечних для людини (ГДК), має вузькі межі 0,7—1,2 мг/дм<sup>3</sup> [1]. За низьких концентрацій фтору у воді та її постійному вживанні у людей виявляється карієс, а за підвищених елемент накопичується в організмі та призводить до захворювання кісток, яке називають флюорозом. Поведінка фтору в екологічно важливій геохімічній системі порода — ґрунт — вода з кількісної сторони вивчено слабо.

**Метою роботи** було визначення фтору та інших мікроелементів у джерелах на ділянці — Рахів-Ділове, де відібрано проби з 13 джерел (рис. 1). Води прісні та маломінералізовані (до 1,2 мг/дм<sup>3</sup>) гідрокарбонатно-кальцієві.

Ми визначили мікроелементний склад джерел V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, F, Li (маспектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою) та встановили їхні статистичні характеристики — мінімальний, максимальний та середній вміст (табл. 1).

Дослідження показали, що вміст фторид-іонів у джерелах значно нижче від гранично допустимого значення (ГДК 1,5 мг/дм<sup>3</sup>). У більшості проб концентрація фторид-іонів становить 0,19—0,25 мг/дм<sup>3</sup>. За вмістом фторид-іонів води джерела не задовільняють нормативу фізіологічної повноцінності (0,7—1,2 мг/дм<sup>3</sup>) [1].

Порівняльний аналіз отриманих значень вмісту мікроелементів показав, що максимальний вміст Cu, Zn, Li вище за ГДК<sub>рг</sub> (рибного господарства), а вміст Li навіть у декілька разів вищий за ГДК. Середній вміст у джерелах становить, мг/дм<sup>3</sup>: фтору 0,19, арсену 0,0004, селену 0,00001, літію 0,04.

Зважаючи на те, що головною метою нашого дослідження був аналіз фтору у джерелах, ми розраховували його кореляційні зв'язки з іншими мікроелементами (табл. 2).

Сильного кореляційного зв'язку (0,70—0,99) між хімічними елементами та фтором не виявлено. Існує середній позитивний зв'язок (0,30—0,69) між фтором і арсеном, селеном, літієм та середній негативний зв'язок між фтором та цинком (–0,6). Саме за елементами, з якими встановлено у джерелах середній позитивний кореляційний зв'язок з

Таблиця 2. Кореляційні зв'язки (r) фтору з мікроелементами у джерелах

| V   | Cr  | Ni | Cu   | Zn   | As  | Se  | Mo  | Ag   | Cd   | Sn  | Sb   | Hg   | Pb  | Li  | pH  |
|-----|-----|----|------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 0,3 | 0,1 | 0  | –0,4 | –0,6 | 0,6 | 0,5 | 0,2 | –0,2 | –0,3 | 0,2 | –0,2 | –0,4 | 0,2 | 0,5 | 0,2 |



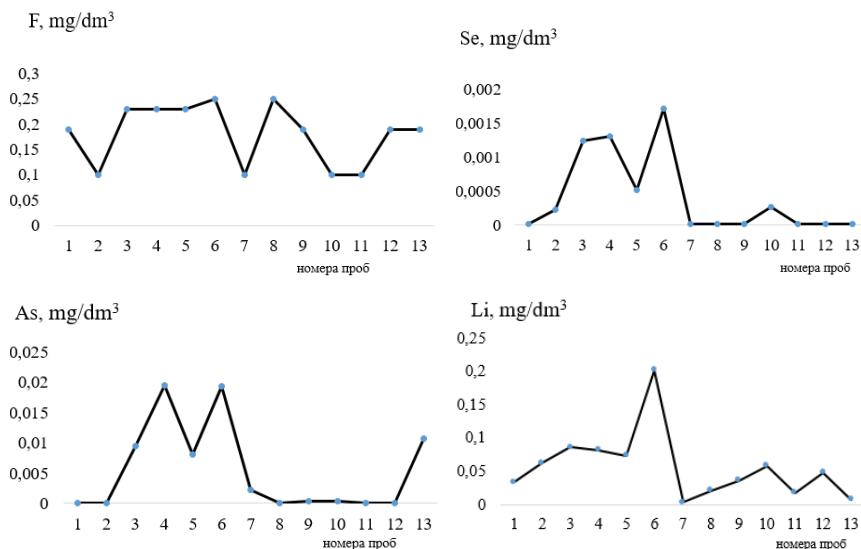


**Рис. 2.** Графіки вмісту F, Se, As, Li водних джерелів Рахівського району

фтором, побудовано графіки (рис. 2), за допомогою яких виявлено, що джерело 6 характеризується підвищеним вмістом досліджених елементів.

Потрапляння мікроелементів у джерела заповідних зон може відбуватись різними шляхами (без впливу техногенного чинника) [3]. Селен може потрапляти у води джерел завдяки вимиванню з сульфідних мінералів міді, цинку та свинцю. Літій містять силікати, фосфати, він входить до складу вулканічних порід. Арсен потрапляє в природні джерела з ґрунту, у процесі розкладання рослин і тварин і у разі вимивання арсенопіриту, реальгару, аурипігмену та інших мінералів. Надходження фтору може відбуватись завдяки деструкції турмалінів, апатитів та інших мінералів, що містять фтор. Крім того, важливим фактором надходження мікроелементів у джерела є тектонічні порушення.

**Висновки.** Виконано дослідження 13 джерел гідрокарбонатно-кальцієвих маломінералізованих вод Рахівського району Закарпатської області щодо вмісту фтору та інших мікроелементів (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li). Мікроелементний склад джерел визначено за допомогою методу маспектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою, розраховано статистичні параметри — мінімальний, максимальний, середній вміст. Установлено дефіцит фторид-іонів у воді

(0,19—0,25 мг/дм<sup>3</sup>). Виявлено середні позитивні кореляційні зв'язки фтору з лігієм, селеном, арсеном. Визначено, що джерело номер 6 збагачене мікроелементами порівняно з іншими джерелами.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Державні санітарні норми і правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (СанПіН 2.2.4-171-10).
2. Білявський Г.О., Падун М.М., Фурдуй Р.С. Основи загальної екології. Київ: Либідь, 1995. 368 с.
3. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. Київ: Либідь, 1996. 304 с.

УДК 550.4

### РУХОМІ ФОРМИ ФТОРУ У ҐРУНТАХ ЗАПОВІДНИХ ЗОН УКРАЇНИ

*Крюченко Н.О.<sup>1</sup>, Жовинський Е.Я.<sup>1</sup>, Папарига П.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, nataliya.kryuchenko@gmail.com

<sup>2</sup> Карпатський біосферний заповідник Міністерство енергетики та захисту  
довкілля України, м. Рахів, Україна, paparyga.ps@ukr.net

### MOBILE FORMS OF FLUORINE IN SOILS OF RESERVED ZONES OF UKRAINE

*Kryuchenko N.O.<sup>1</sup>, Zhovinsky E.Ya.<sup>1</sup>, Paparyga P.S.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, nataliya.kryuchenko@gmail.com

<sup>2</sup> Carpathian Biosphere Reserve Ministry of Energy and Environmental Protection  
of Ukraine, Rakhiv, Ukraine, paparyga.ps@ukr.net

The mobile forms of fluorine, pH, humus content in different types of soils (black earth, gray forest soils, brown soils) of the reserved zones of the territories of Ukraine — Kaniv Nature Reserve, Nature Reserve "Roztochchia", Carpathian Biosphere Reserve were determined. A positive correlation between pH values and the content of mobile forms of fluorine was established at all observation sites. It has been established that in the presence of calcium carbonates in the soils (brown soils of the Carpathian Biosphere Reserve) sparingly soluble fluorine compounds are formed. As for the content of humus and mobile forms of fluorine, no connection was found.

Одним із видатних дослідників природи, які присвятили себе вивченню процесів, що відбуваються у біосфері, був академік Володимир Іванович Вернадський. Він є засновником наукового напрямку, названого ним біогеохімією. Його монографія "Химическое строение биосферы и ее окружения" [1] присвячена дослідженню вмісту хімічних елементів в окремому компоненті ландшафту з метою фоновий моніторингу. Саме фоновий моніторинг є одною з основних складових аналізування об'єктів довкілля заповідних зон. Одним із важливих хімічних елементів, що мають високу хімічну активність, є фтор. Фтористі сполуки, надходячи до ґрунтів, змінюють їхні фізико-хімічні та біологічні властивості.

**Мета дослідження** полягала в отриманні даних про вміст фтору в різних типах ґрунтів заповідних зон територій України (Канівський природний заповідник, природний заповідник "Розточчя" та Карпатський біосферний заповідник). Відібрано по 15 проб з кожної ділянки заповідних зон.

Канівський природний заповідник Київського національного університету імені Тараса Шевченка розташований у межах Черкаської області (відібрано проби сірих лісових ґрунтів).

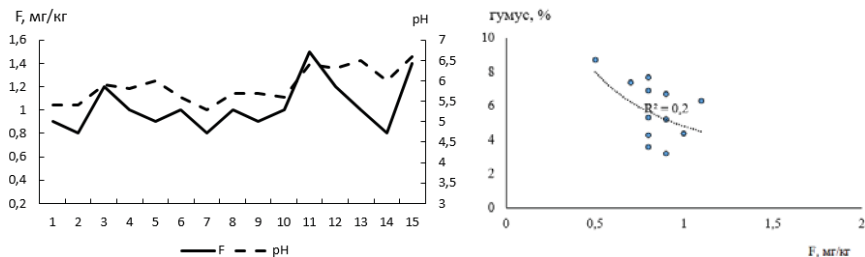
Природний заповідник "Розточчя" розміщений у північно-західній частині Подільської височини (відібрано проби чорноземних ґрунтів).

Карпатський біосферний заповідник розміщений у межах Закарпатської області (проби бурих ґрунтів відібрано з ділянки Рахівського району).

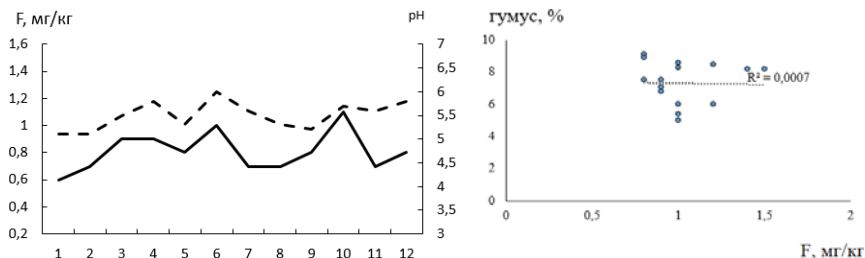
**Методи досліджень.** Для визначення рухомих форм фтору у ґрунті використано потенціометричний метод. Разом із вмістом фтору було визначено такі показники як рН та вміст гумусу. Статистичними методами розраховано середній (медіанний) вміст вищезгаданих показників і визначено кореляційні залежності.

**Результати та обговорення.** Мінеральний, хімічний і гранулометричний склад ґрунтовірних порід інтенсивно впливають на вміст фтору в ґрунті. Установлено зв'язок між вмістом фтору та гранулометричним складом ґрунтів — менше фтору міститься в піщаних ґрунтах, значно більше — у важкосуглинистих. Відносний вміст фтору за фракціями механічного складу, %: мулиста — 41—69, пілувата — 18—59, піщана — 0,2—0,4; у складі органічних сполук менше 0,04 [2].

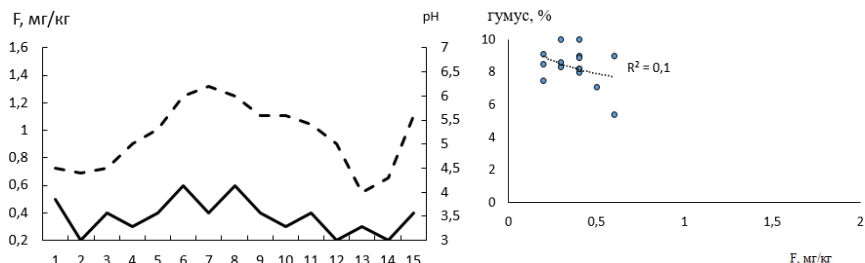
Установлено, що бурі ґрунти Закарпаття (рН 4—5,5) характеризуються максимальним валовим вмістом фтору (250 мг/кг), проте саме у цих ґрунтах зафіксована мінімальна його рухливість (0,2—0,4 мг/кг). Завдяки наявності карбонатів кальцію у ґрунтах утворюються малорозчинні сполуки фтору.



чорноземні ґрунти (природний заповідник "Розточчя")



сірі лісові ґрунти (Канівський природний заповідник)



буроземні ґрунти (Карпатський біосферний заповідник)

а

б

**Рис. 1.** Розподіл рухомих форм фтору, рН та гумусу у різних типах ґрунтів заповідних зон України: а — графіки розподілу фтору та значень рН; б — кореляційні залежності вмісту фтору та гумусу

Підвищення рН сприяє зниженню поглинальної здатності ґрунтів стосовно фторид-іону. Так, у чорноземних ґрунтах заповідника "Розточчя" (рН 5,7—6,7) вміст рухомих форм фтору становить 0,8—1,4 мг/кг, а в сірих лісових ґрунтах Канівського заповідника (рН 5,4—6) вміст рухомих форм фтору складає 0,8—1,1 мг/кг. Проаналізувавши значення

pH і вміст рухомих форм фтору можна виявити позитивну кореляцію цих показників (рис. 1, а).

Також було проаналізовано вміст гумусу у ґрунтах. Гумусоаккумулятивний процес характеризується тим, що органічні залишки багатого рослинного опаду в умовах хорошого зволоження і тривалого теплового періоду швидко гуміфікуються та мінералізуються.

Необхідно зазначити, що на території Карпатського біосферного заповідника роботи з визначення фтору у ґрунтах не здійснено, а ці дослідження є вкрай важливими. Роботи виконано в межах широколісового ландшафтно-геохімічного поясу ( $H^+$ ), що охоплює інтервал висот від 350 до 1400 м, це переважна зона розвитку букових лісів у всіх пралісах. Ґрунти букової рослинності утримують 25 % опадів. В умовах теплового клімату відбувається розкладання, мінералізація та вилугування органічних залишків, що сприяє розвитку окисних умов. Ґрунти диференційовані — на висоті 700—900 м світло-бурі, нижче — темно-бурі. Буроземи слабо диференційовані на генетичні горизонти, насичені щелебевим матеріалом, ознак опідзоленості немає або вони слабо виражені. Реакція ґрунтових розчинів кисла — pH 4—5. Вміст органічної речовини темно-бурих ґрунтів 15—20 %, світло-бурих — 3—12 %. Дисперсна фракція у темно-бурих ґрунтах становить 38 %, світло-бурих — 45 %. У складі органічної речовини переважають фульвокислоти.

Виявлено, що в бурих лісових ґрунтах Карпатського біосферного заповідника поруч із фульвокислотами (Сфк) багато бурих гумінових кислот (Сгк), пов'язаних із оксидами Fe та Al, що також надає ґрунту бурого кольору. Відношення Сгк : Сфк становить 0,6 : 0,7 (характерно для букових лісів), за цих умов метали більш рухливі. А за відношення 0,6 : 0,4 (характерно для змішаних буково-хвойних лісів) метали менш активні за рахунок підвищення ролі групи гумінових кислот. Під час цього дослідження рухомих форм фтору такої залежності не виявлено (рис. 1, б).

Розробка наукових проблем, пов'язаних з фоновією геохімією, набуває все більшого значення з точки зору оцінки стійкості та стабільності екосистем на порозі можливих кліматичних та геохімічних змін через глобальну і регіональну антропогенну дію. Це має велике практичне значення для розробки стратегії раціонального природокористування для вдосконалення організації геохімічного моніторингу. Дослідження територій пралісів Карпатського біосферного заповідника, визначення нестачі чи надлишку того чи іншого елемента у природних об'єктах сприятимуть цілеспрямованому запровадженню комплексу заходів (за потреби) щодо відновлення екосистем.

**Висновки.** Визначено рухомі форми фтору, рН, вміст гумусу у різних типах ґрунтів (чорноземи, сірі лісові, буроземи) заповідних зон територій України — Канівський природний заповідник, природний заповідник "Розточчя", Карпатський біосферний заповідник. На всіх ділянках спостережень встановлено позитивну кореляцію значень рН та вмісту рухомих форм фтору. Визначено, що за наявності карбонатів кальцію у ґрунтах (буроземи Карпатського біосферного заповідника) утворюються малорозчинні сполуки фтору. Зв'язку між вмістом гумусу та рухомих форм фтору не виявлено.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и её окружения. Москва: Наука, 1987. 348 с.
2. Природні ліси Українських Карпат / Ред. А. Смалійчук, У. Гребенер. Львів: Карти і атласи, 2018. 104 с.
3. Jolly W.L. Modern Inorganic Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1991. 655p.

УДК (543:556.5:628.542):(504:614.7)](477)

### ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПІДРОГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ФІЛЬТРАТУ СМІТТЄЗВАЛИЩ

*Кураєва І.В.<sup>1</sup>, Кармазиненко С.П.<sup>2</sup>, Азімов О.Т.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, ki4412674@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут географії НАН України, м. Київ, Україна, karmazinenko78@gmail.com

<sup>3</sup>Науковий центр аерокосмічних досліджень Землі ІГН НАН України, м. Київ,  
Україна, azimov@casre.kiev.ua

### ECOLOGICAL ASPECTS FOR THE HYDROGEOCHEMICAL STUDIES OF LANDFILL LEACHATE

*Kuraeva I.V.<sup>1</sup>, Karmazinenko S.P.<sup>2</sup>, Azimov O.T.<sup>3</sup>*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, ki4412674@gmail.com

<sup>2</sup>Institute of Geography of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, karmazinenko78@gmail.com

<sup>3</sup>Scientific Centre for Aerospace Research of the Earth, IGS of the NAS of Ukraine, Kyiv,  
Ukraine, azimov@casre.kiev.ua

The results of hydrochemical research of leachate sample from the Kyiv's Landfill No. 5 for the municipal solid waste disposal are highlighted. The sample has high dry

residue, total alkalinity, chlorides contents, nitrates, magnesium compounds. The proper knowledges will be able to decrease ecological risks in the case of origin of danger of ex-trass of toxicants to hydrological ecosystems of the area.

Завдання дослідження. Полігони та сміттєзвалища захоронення твердих побутових відходів (ТПВ) належать до екологічно небезпечних об'єктів. Їх експлуатація призводить до забруднення практично всіх компонентів навколишнього середовища — ґрунтів, поверхневих і підземних вод, атмосферного повітря, рослинності тощо. Це засвідчено у численних публікаціях [1—8 та ін.]. Також полігони і сміттєзвалища є джерелами негативного впливу на здоров'я населення, що проживає поблизу них [9, 10 та ін.]. Так, канцерогенні речовини зафіксовано у фільтраті полігонів, наприклад, урановмісні сполуки [4 та ін.]. Тому нині є актуальним вивчення еколого-геохімічного стану компонентів довкілля районів, що зазнають впливу об'єктів захоронення ТПВ.

Стисло зупинимось на **аналізі поточного стану** справ стосовно **поводження з ТПВ в Україні**, як одному з завдань дослідження. Зазначимо, що з утворених у державі за 2021 р. понад 51 млн м<sup>3</sup> побутових відходів, або понад 10 млн т, переважна частка захоронена на сміттєзвалищах і полігонах загальною площею понад 9 тис. га. До того ж кількість перевантажених сміттєзвалищ становила 230 одиниць (3,8 %), а 824 од. (16 %) не відповідали нормам екологічної безпеки [11].

Неналежним чином виконано паспортизацію та рекультивацію сміттєзвалищ. З 1489 сміттєзвалищ, які потребують паспортизації, 2021 р. фактично паспортизовано лише 48 одиниць (потребує паспортизації 24 % сміттєзвалищ від їх загальної кількості) [11]. З 371 сміттєзвалища, що потребують рекультивації (це становить приблизно 6,2 % від загальної їх кількості), 2021 р. фактично рекультивовано тільки 29 одиниць [11].

Потреба у будівництві нових полігонів складає 288 одиниць. Через неналежну систему поводження з ТПВ у населених пунктах України, як правило у приватному секторі, 2021 р. виявлено 26,8 тис. несанкціонованих звалищ, що займають площу 0,6 тис. га. З їх числа 2021 р. ліквідовано 25,5 тис. несанкціонованих звалищ площею 0,38 тис. га [11].

Зазначене призводить до того, що в Україні у межах як власне полігонів і сміттєзвалищ, так і на прилеглих до них районах значних техногенних змін зазнають ґрунтові відклади, поверхневі води, ґрунтові води неглибокого залягання, а також часто докорінно змінюються рослинні угруповання [2, 5, 6—8 та ін.]. До того ж на таких територіях фізико-хімічні процеси забруднення життєво важливих для людини об'єктів до-

вкілья вивчені не повною мірою. З продуктів, що виникають унаслідок функціонування полігонів і сміттєзвалищ ТПВ, особливу небезпеку у геоекологічному контексті становить фільтрат, дослідження гідрохімічних властивостей якого є головним **завданням роботи**.

**Об'єкт дослідження.** Отже, зосередимо основну увагу на фільтраті полігонів захоронення і сміттєзвалищ ТПВ. Фільтрат являє собою складну за хімічним складом рідину з яскраво вираженим неприємним запахом біогазу. Він утворюється із стічних вод, що виникають у результаті інфільтрації атмосферних опадів у "тіло" власне звалища сміття, а потім концентруються в його основі. До того ж, проходячи через товщу відходів, фільтрат збагачується різноманітними токсичними речовинами, що входять до їхнього складу, або ж насичується продуктами їх розкладання. У межах сміттєзвалищ, закладених без дотримання правил охорони довкілля (наприклад таких, що не мають протифільтраційних екранів, системи відведення і очищення фільтрату тощо), фільтрат звичайно вільно стікає по рельєфу в напрямку понижених ділянок, і, як наслідок, потрапляє у ґрунт і ґрунтотвірні осадові утворення, поверхневі води гідрографічної мережі, донні відклади, ґрунтові й підземні води.

Характеристика району та методів дослідження. Зазначене властиво й *полігону захоронення ТПВ № 5*, що розташований приблизно в 11 км на південь від житлово-промислової забудови південної частини м. Києва (рис. 1). За 36 років експлуатації потужностей його вже недостатньо. В його "тілі" під дією опадів накопичився фільтрат. Ще з 2006 р. йдеться про повне закриття полігона № 5 через його критичний екологічний стан, насамперед пов'язаний з витіканням фільтрату в землю та забруднення ним довкілля (рис. 2), передусім через небезпеку потрапляння до підземних вод.

Вивчаючи основні геохімічні показники екосистем району полігона № 5, у ході *польових досліджень* з його основного ставка-фільтратонакопичувача для подальшого гідрогеохімічного аналізу 16.11.2018 було взято (рис. 3, 4) *зразок фільтрату* об'ємом 1,5 л [6—8]. Цю пробу відібрано відповідно до вимог [12]. Вона мала чорний колір, надзвичайно сильний неприємний запах органічної речовини, що розкладається.

Під час *лабораторних досліджень* використано фізико-хімічні методи аналізів. Зокрема, застосовано високочутливий метод ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry, маспектронетрія з індукційно зв'язаною плазмою).

**Виклад основного матеріалу дослідження й обґрунтування отриманих наукових результатів.** Результати гідрогеохімічного аналізу взя-





*Рис. 1.* Картоschema розташування полігона № 5 та об'єкти у північному секторі його потенційного впливу



*Рис. 2.* Дистанційне зображення північно-західної частини майданчика "А" полігона № 5, зроблене з безпілотного літального апарата 31.05.2019, на якому простежуються місця височування фільтрату (чорно-коричневий колір) з "тіла" сміттєзвалища, стікання його по схилу і накопичення у підніжжі

Таблиця 1. Результати хімічного аналізу зразка фільтрату

| Гідрогеохімічний показник     | Одиниці вимірювання    | Вміст        | ГДК, мг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Mg <sup>2+</sup>              | мг/дм <sup>3</sup>     | <b>152</b>   | 80                      |
| Cl <sup>-</sup>               |                        | <b>4260</b>  | 250                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                        | 480          | 500                     |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |                        | <b>155</b>   | 45                      |
| Сухий залишок                 | г/л                    | <b>21,12</b> | 1,0                     |
| Твердість                     | мг-екв/дм <sup>3</sup> | <b>12,5</b>  | 7                       |
| Лужність загальна             |                        | 235          | —                       |

Примітка: грубим шрифтом указані значення, що перевищують ГДК [13].

**Рис. 3.** Картосхема розташування площадки спостережень поблизу північно-західного контуру ставка-фільтратонакопичувача полігона № 5, де було взято пробу фільтрату (позначено чорним кружком у білій облямівці). А, Б — карти полігона

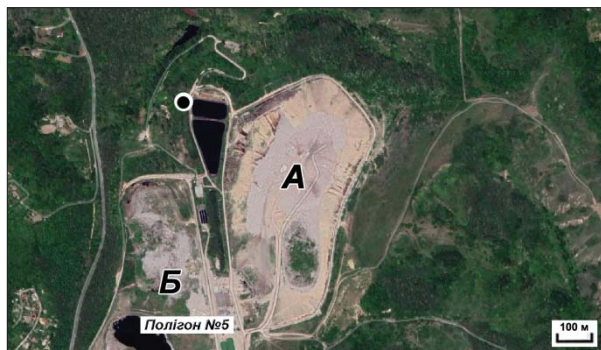


**Рис. 4.** Фотографічне зображення процесу взяття зразка фільтрату, зроблене з площадки спостережень поблизу північно-західного контуру ставка (див. рис. 3)



того зразка фільтрату наведено в табл. 1. Вони засвідчують, що пробі фільтрату притаманні значна кількість сухого залишку, підвищена загальна лужність, вміст хлоридів, нітратів, сполук магнію. Так, вміст хлоридів перевищує гранично допустимі концентрації (ГДК) для поверхневих вод, відповідно до [13], більш ніж у 17 разів, нітратів — більш ніж утричі, сполуки  $Mg^{2+}$  — майже у два рази, сухого залишку — більше ніж у 21 раз. І це зрозуміло. Адже фільтрат значною мірою являє собою стічні води з великим вмістом органічних забруднювачів. Останні, скоріш за все, належать до гумінових та інших органічних кислот.

Зважаючи на зазначене вище, для отримання коректніших показників хімічного складу таких типів води у подальшому необхідна попередня їх очистка за спеціальною технологією. Також доцільно було б дослідити фільтрат полігона за такими хімічними елементами як Mn, Ni, Ti, V, Cu, Zn, оскільки у **сухому залишку** зразків поверхневої води зі

ставка на його території зафіксовано значні відхилення вмісту деяких з них від норми [7].

Висновки та перспективи робіт. Отже, результатами гідрогеохімічних досліджень підтверджено надзвичайно високу токсичність фільтрату, що утворюється на смітєвих майданчиках полігону № 5. Необхідно регулярно здійснювати відповідний аналіз рідини, яка залишається внаслідок переробки (очищення) фільтрату обладнанням "ROCHEM" і надходить після цього до поверхневих вод довкілля, зокрема й за межі полігону. Відповідні знання допоможуть зменшити соціоекологічні та соціоекономічні ризики в разі виникнення небезпеки викидів токсикантів до гідрологічних екосистем району.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Bauer M.J., Herrmann R., Martin A., Zellmann H. (1998). Chemodynamics, transport behaviour and treatment of phthalic acid esters in municipal landfill leachates. *Wat. Sci. Tech.* 38 (2), P. 185—192. URL: <https://search.proquest.com/openview/ff40061ef856211c1411206e7c834ffa/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2044520>
2. Антошкіна Л.І., Коренюк Є.Д., Хрущ В.К., Біляев М.М. Стан довкілля: моделі та прогнози. Донецьк: Наука і освіта, 2003. 326 с.
3. Mor S., Ravindra K., Dahiya R.P., Chandra A. (2006). Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. *Environ. Monit. Assess.* 118. P. 435-456. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-1505-7>
4. Öygür J.K., Gjengedal E. (2009). Uranium in municipal solid waste landfill leachate. *Int. J. Environ. Res. (IJER)*. 3 (1). P. 61—68. URL: [https://ijer.ut.ac.ir/article\\_33.html](https://ijer.ut.ac.ir/article_33.html)
5. Бондар О.І., Клімчук Б.П., Колядинський М.І., Мольчак Я.О. Довкілля в умовах впливу сміттєзвалищ. Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2013. 246 с.
6. Азімов О.Т., Кураєва І.В., Бахмутов В.Г. та ін. Оцінка розподілу важких металів у ґрунтах районів захоронення твердих побутових відходів. *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Геологія*. 2019. Вип. 4 (87). С. 76—80. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.87.11>
7. Азімов О.Т., Кураєва І.В., Трофимчук О.М. та ін. Забруднення ґрунтів та інших об'єктів довкілля важкими металами в районах полігонів захоронення твердих побутових відходів. *Геоінформатика*. 2020. № 1 (73). С. 82—98. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/geoinf\\_2020\\_1\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/geoinf_2020_1_9)
8. Азімов О., Кураєва І., Трофимчук О. та ін. Моніторингова оцінка якості поверхневих вод у районах захоронення твердих побутових відходів. *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Геологія*. 2020. Вип. 4 (91). С. 56—60. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.91.08>
9. Делеган-Кокайко С.В., Слабкий Г.О., Лук'янова В.В., Анпілова Є.С. Вплив сміттєзвалищ на показники захворюваності сільського населення та поширеності серед нього хвороб. *Екологічна безпека та природокористування*. 2020. Вип. 2 (34). С. 43—52. <https://doi.org/10.32347/2411-4049.2020.2.43-52>

10. Ojekunle O.Z., Rasaki A., Taiwo A.M. et al. Health risk assessment of heavy metals in drinking water leaching through improperly managed dumpsite waste in Kurata, Ijoko, Sango area of Ogun State, Nigeria. *Groundwater for Sust. Dev.* 2022. 18 (7): 100792. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100792>

11. Стан сфери поводження з побутовими відходами в Україні за 2021 рік. Київ: Мінрегіон, 2022. URL: <https://www.minregion.gov.ua/napryamki-diyalnosti/zhkh/teritory/stan-sfery-povodzhennya-z-pobutovymy-vidhodamy-v-ukrayini-za-2021-rik/>

12. Вода. Общие требования к отбору проб: Государственный стандарт РФ ГОСТ Р 51592-2000 (принят и введен в действие постановлением Госстандарта РФ от 21 апреля 2000 г. № 117-ст.). [Дата введения 1 июля 2001 г.]. Москва: Изд-во Госстандарт, 2000. 12 с.

13. Никитин Д.П., Новиков Ю.В., Роцин А.В. и др. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога / под ред. Д.П. Никитина, А.И. Заиченко [2-е изд., перераб. и доп.]. Москва: Медицина, 1990. 512 с.

УДК 550.42:504

## **ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОКОСНИХ СИСТЕМ ЛІСОСТЕПОВОЇ ЗОНИ УКРАЇНИ**

***Куряєва І.В., Сплодитель А.О., Кошлякова Т.О.,  
Вовк К.В., Дерюгіна О.В.***

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка  
НАН України, м. Київ, Україна, [derugina.eln@gmail.com](mailto:derugina.eln@gmail.com)

## **ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL RESEARCHES OF THE BIOSSEOUS SYSTEMS OF THE FOREST-STEP ZONE OF UKRAINE**

***Kuraeva I., Splodytel A., Koshliakova T., Vovk K., Deriuhina E.***

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [derugina.eln@gmail.com](mailto:derugina.eln@gmail.com)

The main features of the distribution and forms of trace element finding and migration in the biosseous systems of the forest-step zone of Ukraine were revealed. The analysis of the content of heavy metals in the landscape complexes of the territory of the Nizhnyosulsky NPP proved its dependence on existing sources of man-made pollution. The main migration forms of macro- and microelements in soil solutions of landfill No. 5 were established.

Еколого-геохімічна оцінка стану навколишнього середовища з урахуванням техногенного впливу вимагає значного об'єму досліджень

із використанням високочутливих аналітичних методів. Ландшафтно-геохімічні умови лісостепової зони відіграють визначальну роль у функціонуванні ландшафтних комплексів як цілісних утворень. Трансформація цих комплексів часто є наслідком діяльності людини і відображається в порушенні природного перебігу геохімічних циклів і розвитку особливих природно-антропогенних процесів [1].

Мета дослідження — проаналізувати закономірності розподілу мікроелементів в ґрунтах, природних водах, рослинності лісостепової зони України.

Для дослідження були вибрані "умовно чисті", заповідні та техногенно-забруднені території лісостепу.

Для визначення вмісту у ґрунтах важких металів застосовано метод масспектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS аналіз). Фізико-хімічні показники ґрунтів визначено за методикою О.В. Арінушкіної [2], форми знаходження важких металів у ґрунтах — методом постадійних витяжок за методикою А.І. Самчука [3]. Для визначення форм міграції мікроелементів у природних водах був застосований метод математичного моделювання.

Ґрунтовий покрив зони представлений темно-сірими опідзоленими, сірими-лісовими, світло-сірими лісовими ґрунтами, чорноземами типовими, чорноземами опідзоленими. Для фонових ґрунтів лісостепової зони характерний виніс Ni, V, Cr, Zr, Ga, Ba із верхніх горизонтів в нижні. У верхніх горизонтах накопичуються Mn, Pb, Zn, Y, Be. Ми визначили рухомі форми мікроелементів. Наприклад, мг/кг: за середнього валового вмісту цинку 70—100, в темно-сірих опідзолених ґрунтах його рухома форма складає від 1,8 до 2; міді — 1,8 за валового вмісту 120; нікелю — 0,8, валовий 30; кобальту — 0,8, валовий 8. Чорнозем опідзолений, мг/кг: валовий вміст цинку 100, рухома форма 1,1; валовий вміст міді 135, рухома форма 2,8; валовий вміст нікелю 40, рухома форма 1,8; валовий вміст кобальту 10г, рухома форма 0,8. Світло-сірі ґрунти, мг/кг: валовий вміст цинку 80, рухома форма 2,7; валовий вміст міді 180, рухома форма 1,7; валовий вміст нікелю 15, рухома форма 1,6; валовий вміст кобальту 8, рухома форма 0,8.

Вивчено закономірності розподілу мікроелементів на території Національного природного парку (НПП) "Нижняосульський" [4—7]. Аналіз вмісту важких металів засвідчив їх залежність від наявних джерел техногенного забруднення. Вміст мікроелементів у системі ґрунт — рослина території НПП "Нижняосульський" демонструє, що у межах одного виду

рослин розподіл важких металів носить рівномірно-дисперсний характер. Концентрація мікроелементів у рослинах може вважатись фоновою для цього регіону. За хімічними показниками акваторія Сулинської затоки має задовільний стан, явищ техногенних забруднень не виявлено.

Також досліджено техногенно забруднені ґрунти, поверхневі та підземні води, рослинність на території полігону № 5 [8], що розташований неподалік м. Києва поблизу західної околиці с. Підгірці. Досліджено фонові темно-сірі опідзолені ґрунти переважно на лесових породах. Їм властива значна гумусованість, висока насиченість увібраним кальцієм, структурність і релікти діяльності степової фауни. Фізико-хімічна характеристика ґрунтових відкладів представлена у табл. 1.

Слід відмітити, що ґрунти на ділянках техногенного забруднення мають найнижчу сорбційну ємність порівняно з аналогічними ґрунтами природних ландшафтів. Отримані результати свідчать, що чим вищим є вміст гумінових кислот у ґрунті, тим вищою є сорбційна ємність природно-поглинального комплексу та коефіцієнт буферності [8], що відповідає нашим уявленням про геохімічну бар'єрність ландшафтів. Чорноземи опідзолені на лесах мають кращі буферні властивості, ніж темно-сірі опідзолені та забруднені в межах полігону № 5. Захисні властивості ґрунтів проявляються у обмеженні утворення мобільних форм токсичних елементів і їх міграції до ґрунтових вод та рослин [9]. Установ-

Таблиця 1. Фізико-хімічна характеристика ґрунтових відкладів полігону № 5

| Тип ґрунтових відкладів                                        | Обмінні катіони, мг-екв/100 г ґрунту |                  |                |                 | C <sub>орг</sub> , % | pH (водний) | K <sub>б</sub> |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------------|-------------|----------------|
|                                                                | Ca <sup>2+</sup>                     | Mg <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> |                      |             |                |
| Чорноземи опідзолені на лесах (умовно- чисті) (n = 38)         | 21,20                                | 2,02             | 0,48           | 0,5             | 5,18                 | 7,2         | 30,2           |
| Ґрунти темно-сірі опідзолені на лесах (умовно- чисті) (n = 42) | 22,5                                 | 6,2              | 0,99           | 0,2             | 3,2                  | 7,0         | 9,3            |
| Забруднені ґрунти в межах полігону №5 (n = 150)                | 2,30                                 | 0,90             | 0,50           | 0,14            | 0,72                 | 4,8         | 4,3            |

Примітка. C<sub>орг</sub> — загальний вміст органічного вуглецю, pH — кислотно-лужна характеристика водної витяжки ґрунту, K<sub>б</sub> — коефіцієнт буферності, n — кількість проб.



лено форми знаходження Cu, Zn, Co та Ni у досліджуваних зразках ґрунтів і виконано регресійний аналіз залежності вмісту їхніх рухомих форм від фізико-хімічних властивостей ґрунту. У ґрунтах на території полігону відмічена висока концентрація важких металів, пов'язаних з фракцією легкообмінних іонів, а також підвищений вміст водорозчинних форм. За своїм хімічним складом вода зі свердловин полігону № 5 є гідрокарбонатно-кальцієвою та гідрокарбонатною, змішаною за катіонним складом. Вода зі ставка на території полігону — гідрокарбонатно-хлоридно-натрієва. Вміст нітратів перевищує ГДК [10] майже утричі, у водах ставка вміст Fe перевищує ГДК у 17 разів, Mn — у 32, Ni — у 2 рази, Ti — у 8,5в, V — у 2,6 разів, Cu — у 51 раз, Zn — у 2 рази. Методом математичного моделювання визначено, що у разі збільшення концентрації металів вміст фульватних та гуматних комплексів металів значно зменшується. До того ж підвищується вміст їх вільних гідратованих катіонів.

Отже, в рамках цього дослідження встановлено особливості розподілу та форми знаходження мікроелементів та міграції у біосферних системах лісостепової зони України. Аналіз вмісту важких металів у ландшафтних комплексах території НПП "Нижньосульський" засвідчив його залежність від наявних джерел техногенного забруднення. Акваторія Сулинської затоки (Кременчуцьке водосховище) перебуває в задовільному стані, явищ техногенних забруднень на момент дослідження не виявлено.

У ґрунтах на території Київського полігону № 5 відмічена висока концентрація важких металів у ґрунтових відкладах, а також підвищений вміст рухомих форм. Виявлено основні міграційні форми макро- та мікроелементів у ґрунтових розчинах полігону № 5.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Сорокіна Л.Ю., Пога І.В. Геопросторовий аналіз антропогенних змін ландшафтногеохімічних умов території (теоретичний аспект). *Український географічний журнал*. 2011. № 1. С. 38—43.
2. Ариуншкіна Е.В. Руководство по химическому анализу почв. Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1970. 487 с.
3. Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах. *Минерал. журн.* 1998. 20, № 2. С. 48—59.
4. Серія географічних карт: Розподіл важких металів (Ag, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V) та поліелементного забруднення (за сумарним показником забруднення) у сучасному ґрунтовому покриві (горизонт 0—5 см) Національного природного парку

"Нижньосульський" та прилеглих територій" (у цифровому форматі, базовий масштаб 1:50 000) / І.В. Кураєва, Л.Ю. Сорокіна, А.О. Сплодитель. Свідчення про реєстрацію авторського права на твір № 68927. ДСІВ. Дата реєстрації 06.12.2016.

5. Географічна карта "Ландшафтно-геохімічна карта Національного природного парку "Нижньосульський" та прилеглих територій" / Л.Ю. Сорокіна, А.О. Сплодитель, С.Г. Брегеда. Свідчення про реєстрацію авторського права на твір № 68926. ДСІВ. Дата реєстрації 06.12.2016.

6. Географічна карта "Ґрунти Національного природного парку "Нижньосульський" та прилеглих територій" / А.О. Сплодитель. Свідчення про реєстрацію авторського права на твір № 7507. ДСІВ. Дата реєстрації 10.04.2017.

7. Сорокіна Л.Ю., Сплодитель А.О. Распределение тяжелых металлов в системе "почва-растение" в ландшафтах территории Национального природного парка "Нижнесульский" (Украина). *Могилевский меридиан*. 2017. Вып. 3—4. С. 19—24.

8. Кураєва І.В., Кошлякова Т.О., Азімов О.Т., Злобіна К.С., Хрущов Д.П. Геохімічна трансформація об'єктів довкілля в межах полігонів захоронення твердих побутових відходів (на прикладі міста Києва). *Геохімія техногенезу*. 2021. № 6. С. 113—122.

9. Азімов О.Т., Кураєва І.В., Трофимчук О.М., Кармазиненко С.П., Злобіна К.С. Забруднення ґрунтів та інших об'єктів довкілля важкими металами в районах полігонів захоронення твердих побутових відходів. *Геоінформатика*. 2020. № 1. С. 82—95.

10. Перечень рыбохозяйственных нормативов, предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Москва: Изд-во ВНИРО, 1999. 304 с.

УДК 550.4

## **ФІТОРЕМЕДІАЦІЯ ЯК ЗАСІБ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ФТОРУ**

*Кухар М.В.*

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка  
Національної академії наук України, м. Київ, Україна, mvk3@ukr.net

## **PHYTOREMEDIATION AS A WASTEWATER FLUORINE CLEANING METHOD**

*Kukhar M.V.*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, mvk3@ukr.net

Modern research data on the removal of fluoride from wastewater using germinated grain (*Eleusine coracana*, *Pennisetum*, *Setaria italica*, *Sorghum bicolor*) under different aer-



obic and anaerobic conditions were analyzed. With the help of graphical data, it is shown that the samples with germinated seeds of *Pennisetum glaucum* and *Sorghum bilocor* are the most effective under anaerobic conditions. According to the results of experimental studies on the extraction of fluorine by *Eichhornia crassipes*, it was determined that after 10 days the amount of fluorine adsorbed is the maximum. The results of research on plants used for phytoremediation of cesium and heavy metals in different countries are presented. It was concluded that if necessary (complex contamination with fluorine and heavy metals), a combination of these plants is possible for the rehabilitation of the territories.

Промисловими джерелами неорганічних фторидів є: виробництво алюмінію та суперфосфатних добрив, електростанції, сталеливарні, цегляні, скляні, керамічні, цементні, емалеві заводи, об'єкти атомної промисловості. Перфторовані хімічні речовини (ПФР) мають широкий спектр застосування у виробництві різних промислових та комерційних продуктів, таких як фторполімери, поверхнево-активні речовини (ПАР), емульгатори, антипригарні покриття та інші [1]. Стічні води підприємств можуть потрапляти до водних басейнів і забруднювати природні води фтором, що небезпечно для здоров'я людей.

Існують фізичні та біологічні методи очищення води від фторидів. До фізичних належать осадження, нанофільтрація, електрокоагуляційна флоатація, іонний обмін, мембранна фільтрація, адсорбція. До біологічних — фітореMediaція як комплекс методів очищення стічних вод, ґрунтів і атмосферного повітря з використанням зелених рослин. Основна перевага фітореMediaції — її вартість, що набагато нижча за вартість інших методів.

У багатьох лабораторіях йде пошук рослин, які можуть очищувати воду. Наприклад, було досліджено вилучення фтору за допомогою пророщеного зерна. За основу обрано насіння чотирьох рослин: *Eleusine coracana* (пальчасте просо), *Pennisetum glaucum* (перлове просо африканське), *Setaria italica* (головчасте просо), *Sorghum bicolor* (турецьке просо) [2]. Експерименти виконано в аеробних та анаеробних умовах, їх результати представлено на рис. 1. Установлено, що всі чотири види насіння здатні вилучати фтор. Відсоток вилучення фтору збільшується з часом контакту з пророщеним насінням, яке було задіяне в цьому експерименті, за винятком зразка, обробленого пророщеним насінням *Setaria italica*.

Через 24, 48 і 72 години у *Pennisetum glaucum* спостерігався високий відсоток видалення фтору, у насіння *Setaria italica* спостерігалось найменше видалення фтору. У зразках, оброблених насінням *Eleusine coracana*, суттєвих змін у частках видалення не спостерігалось через 48 та 72 години. Однак значні зміни спостережено у зразках, оброблених

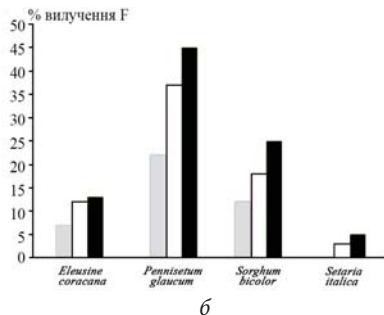
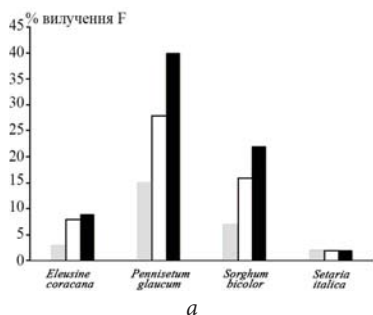


Рис. 1. Діаграми видалення фтору в часі пророщення насінням різних рослин за різних умов: а — аеробних, б — анаеробних

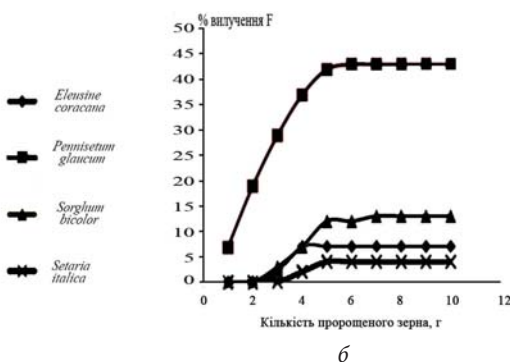
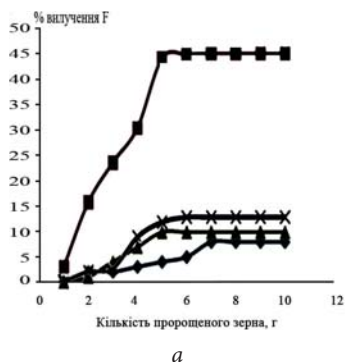


Рис. 2. Графіки впливу дозування пророщеного насіння на видалення фтору за різних умов: а — аеробних, б — анаеробних

пророщеним насінням *Pennisetum glaucum* і *Sorghum bicolor*. Можна зробити висновок, що видалення фтору пророщеним зерном відбувається краще за анаеробних умов.

У дослідженні для з'ясування впливу кількості пророщеного зерна (*Eleusine coracana*, *Pennisetum glaucum*, *Setaria italica*, *Sorghum bicolor*) на видалення фтору в аеробних та анаеробних умовах використано розчини фториду з його вмістом від 1 до 10 г/дм<sup>3</sup>. Результати експериментів наведено на рис. 2.

Експерименти з вивчення можливості видалення фтору рослинами організовують у різних країнах. Паван Кумар в своїй роботі [3] досліджував *Eichhornia Crassipes* (водяний гіацинт). Ця рослина походить із

Таблиця 1. Результати вимірів вмісту фтору  
видаленого *Eichhornia crassipes* з розчину Хогланда [3]

| Час контакту,<br>кількість днів | Початкова<br>концентрація<br>фтору, мг/дм <sup>3</sup> | Кінцева<br>концентрація<br>фтору, мг/дм <sup>3</sup> | Кількість, адсорбована<br><i>Eichhornia crassipes</i> ,<br>мг/дм <sup>3</sup> | Видалення<br>фтору, % |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1                               | 10                                                     | 0                                                    | 0                                                                             | 0                     |
| 2                               | 10                                                     | 9,24                                                 | 0,76                                                                          | 7,6                   |
| 3                               | 10                                                     | 9,08                                                 | 0,92                                                                          | 9,2                   |
| 4                               | 10                                                     | 8,63                                                 | 1,37                                                                          | 13,7                  |
| 5                               | 10                                                     | 8,39                                                 | 1,61                                                                          | 16,1                  |
| 6                               | 10                                                     | 8,38                                                 | 1,62                                                                          | 16,2                  |
| 7                               | 10                                                     | 8,21                                                 | 1,79                                                                          | 17,9                  |
| 8                               | 10                                                     | 7,78                                                 | 2,22                                                                          | 22,2                  |
| 9                               | 10                                                     | 7,47                                                 | 2,53                                                                          | 25,3                  |
| 10                              | 10                                                     | 7,17                                                 | 2,83                                                                          | 28,3                  |

Таблиця 2. Рослини, які використовуються для фіторемедіації

| Рослина                                          | Роль у фіторемедіації                      |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <i>Alyssum</i> (Бурачок)                         | Накопичувач нікелю                         |
| <i>Amaranthus retroflexus</i> (Щириця звичайна); | Накопичувач цезію-137                      |
| <i>Brassica canola</i> (Ріпак)                   |                                            |
| <i>Armoracia rustica</i> (Хрін звичайний)        | Накопичувач важких металів                 |
| <i>Armeria maritime</i> (Рядник звичайний)       | Накопичувач свинцю                         |
| <i>Atriplex prostrate</i> (Лутига лежача)        | Видаляє сіль із ґрунту                     |
| <i>Azolla pinnata</i> (Водяний оксамит)          | Накопичувач свинцю, міді, кадмію та заліза |
| <i>B. Juncea</i> (Гірчиця салатна);              | Гіперакумулятори металів                   |
| <i>Cannabis sativa</i> (Коноплі звичайні);       |                                            |
| <i>Cardamonopsis</i> (Жерушник пісковий)         |                                            |

тропічної та субтропічної Південної Америки і зараз широко поширена у всіх тропічних кліматичних зонах. Це багаторічна вільноплаваюча водна папороть. У воді та мулі утворює щільні килимки. Росте в ставках, каналах, прісноводних і прибережних болотах і озерах. *Eichhornia crassipes* привернула значну увагу завдяки своїй здатності добре рости в забрудненій воді і накопичувати іони важких металів.

Дослідження виконано в розчині Хогланда (гідропонний поживний розчин, у якому рослини можуть рости без ґрунту). Концентрація фтору у розчині становила 10 мг/дм<sup>3</sup>. Через певні проміжки часу було виміряно концентрації фтору в розчині за допомогою спектрофотометра. Результати вимірів надані в табл. 1. За результатами визначень можна бачити, що через 10 днів кількість фтору, адсорбована *Eichhornia crassipes*, є максимальною.

Щодо забруднення фтором необхідно зазначити, що за переважно-го впливу одного елемента необхідно виконати очищення і від інших поллютантів. Так, в своїй статті Prasad M. та Freitas H. навели перелік рослин (табл. 2), які є накопичувачами різних хімічних елементів [4].

Всі рослини з цього переліку, крім *Azolla pinnata*, ростуть на території України. Також на території України ростуть рослини — адсорбенти фтору, згадані вище. За необхідності (комплексне забруднення фтором та важкими металами) можлива комбінація цих рослин для реабілітації територій. Є можливість розробити технологію очищення середовища від забруднювачів на основі симбіозу рослин.

Для експериментів із рослинами важлива саме методика робіт, щоб можна було її застосовувати в подальшому. На сьогодні єдиної методики не існує, кожен дослідник використовує власну. Тому розробка уніфікованих методик для очищення територій з використанням фіто-ремедіації є першочерговою задачею.

**Висновки.** Проаналізовано сучасні дані щодо вилучення фтору зі стічних вод за допомогою пророщеного зерна (*Eleusine coracana*, *Pennisetum*, *Setaria italica*, *Sorghum bicolor*) за різних умов — аеробних та анаеробних. За допомогою графічних даних показано, що зразки з пророщеним насінням *Pennisetum glaucum* і *Sorghum bilocor* є найефективнішими за анаеробних умов. За результатами експериментальних досліджень з вилучення фтору *Eichhornia crassipes* визначено, що через 10 днів кількість фтору, адсорбована рослинами, є максимальною. Наведено результати досліджень рослин, які використовуються для фіто-ремедіації цезію та важких металів у різних країнах. Зроблено висновок, що за необхідності (комплексне забруднення фтором та важкими металами) можлива комбінація цих рослин для реабілітації територій.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Sharma R., Tsuchiya M., Bartlett J.D. Fluoride Induces Endoplasmic Reticulum Stress and Inhibits Protein Synthesis and Secretion. *Environ. Health Perspect.* 2008. No. 116. P. 1142—1146.

2. Gandhi N., Sirisha D., Asthana S. Phytoremediation of fluoride (f-) from water using germinated seeds. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences*. 2016. 5, No. 7, P.16—28.

3. Kumar P., Kumar L. Removal of fluoride contamination in waste water by using *Eichhornia Crassipes*. *Natural volatiles & essential oils*. 2021. No. 8(4), 16624—16633.

4. Prasad M., Freitas H. Metal hyperaccumulation in plants. Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electron. & Biotechnol.* 2003. No. 6, 285—321.

УДК 504.3.054:631.11+65.011.55(477.64)

## **ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ ЗАВИСІ Р. ДНІПРО В МЕЖАХ ЗАПОРІЗЖЯ ПРОТЯГОМ 2022 РОКУ**

***Наседкін Є.І.<sup>1</sup>, Довбиш С.М.<sup>2</sup>, Федосеєнков С.Г.<sup>3</sup>***

<sup>1</sup> Державна наукова установа "Центр проблем морської геології, геоecології та осадового рудоутворення НАН України", м. Київ, Україна, nasedevg@ukr.net

<sup>2</sup> Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ, Україна, dovbysh@ukr.net

<sup>3</sup> Державна установа "Науковий гідрофізичний центр НАН України", м. Київ, Україна, 22lex22s@ukr.net

## **PECULIARITIES OF THE DISTRIBUTION OF THE COMPONENT COMPOSITION OF THE DNIPRO RIVER SUSPENDED SEDIMENT WITHIN ZAPORIZHZHIA IN 2022**

***Nasiedkin Ye.I., Dovbysh S.M., Fedoseienkov S.G.***

<sup>1</sup> The State Scientific Institution "The Center for Problems of Marine Geology, Geocology and Sedimentary Ore Formation NAS of Ukraine", Kyiv, Ukraine, nasedevg@ukr.net

<sup>2</sup> Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, dovbysh@ukr.net

<sup>3</sup> State Institution "Scientific Hydrophysical Centre NAS of Ukraine", Kyiv, Ukraine, 22lex22s@ukr.net

The publication considers the results of field observations based on continuous sampling of sedimentation substance from the water environment of the Dnipro River within the city of Zaporizhzhia. It is noted that the indicators of river suspended sediment distribution and its component composition for the first half of 2022 showed significant changes. The identified changes are likely to be anthropogenic in nature and are related to the war factor in general. Analysis of the peculiarities of the distribution of pollutants in various environmental objects under study showed that the most sensitive to changes in external circumstances were the indicators of metal content in atmospheric and water flows.

Розвинутий мінерально-сировинний комплекс країни — запорука росту валового національного продукту і стабільного розвитку суспільства. В нашій державі до російського вторгнення з видобутком та використанням корисних копалин була пов'язана майже половина наявного промислового потенціалу і п'ята частина її трудових ресурсів. Наявність потужної гірничодобувної та переробної промисловості одночасно вимагає розвитку прикладних геоекологічних напрямів досліджень, зокрема спостережень за станом довкілля в межах техногенно навантажених районів України. Насамперед це стосується індустриальних осередків, що спеціалізуються на переробці мінерально-сировинних ресурсів — гірничозбагачувальної та металургійної промисловості.

У межах одного з традиційних індустриальних центрів України — місті Запоріжжя, з 2015 р. Інститут геологічних наук (ІГН) НАН України та ДУ "Науковий гідрофізичний центр НАН України" реалізують комплекс польових натурних спостережень. Головне завдання досліджень — визначення розподілу заліза та низки важких металів у складі різних компонентів довкілля, виявлення зв'язків їх концентрацій і форм з природними умовами, сезонністю, техногенним фактором [1—3]. До того ж суттєвою складовою польових спостережень був безперервний відбір седиментаційної речовини з повітряних потоків та водного середовища р. Дніпро в межах міста з дискретністю вилучення зразків в один місяць, а також ґрунтів і донних відкладів за визначеними точками двічі на рік.

Польові спостереження з безперервним відбором осадової речовини виконано за допомогою розроблених фахівцями ІГН НАН України пастками для атмосферного аерозолі [4] та річкової зависі [5].

Лабораторні дослідження отриманого натурального матеріалу охоплювали суттєвий спектр методів, зокрема визначення мікроелементного, макрокомпонентного, гранулометричного складу, визначення рухомих форм металів та їхніх магнітних властивостей. Одночасно відбувалось залучення на постійній основі інформації щодо метеорологічних умов в районі досліджень: безперервні багаторічні данні щоденного розподілу вітрів певної інтенсивності, повторюваності та напрямків; щоденного розподілу різних осадків певної інтенсивності; дані щодо появи та скресання криги в акваторії. За період багаторічних спостережень було накопичено фактологічну базу, що дає змогу як проводити аналіз різних природних та техногенних процесів, так і розробляти на основі цього методичні інструменти вивчення процесів взаємодії природної та антропогенної сфер.

Аналіз особливостей розподілу поліютантів у досліджуваних об'єктах довкілля показав, що найчутливішими до змін зовнішніх обставин виявились показники вмісту металів у складі атмосферних і водних потоків. За відносно стабільних концентрацій у поверхневих ґрунтах та донних відкладах розподіл забруднювачів у "транзитних" потоках аерозолів та річкової завіси демонстрував значні перепади щомісячного вмісту, компонентного складу, хімічних форм. Це зробило можливим визначення "сезонності" характеристик їхнього вмісту, зв'язку з розподілом вітрів, опадів, гідрологічними змінами.

Показовими щодо підтвердження інформативності вивчення поточних змін в стані навколишнього середовища шляхом моніторингу седиментаційної речовини стали події останніх років, пов'язані з агресією російської федерації проти України. В перші місяці війни Запоріжжя фактично стало прифронтовим містом, що суттєво вплинуло на соціальну сферу та, вірогідно, інтенсивність промислових процесів і господарську активність. Так чи інакше, але показники розподілу річкової завісної речовини та її компонентного складу за перше півріччя 2022 р. засвідчили відчутні зміни.

Хімічний та електронно-мікроскопічний аналізи відібраних зразків, а також порівняння отриманих результатів із попередніми періодами відбору, засвідчили низку особливостей і змін у розподілі традиційних компонентів завіси та інтенсивності її накопичення в перші місяці війни (березень, квітень, травень). Зважаючи на близькість лінії фронту до точки проведення моніторингу, ці зміни з високою вірогідністю мають антропогенний характер і пов'язані з фактором війни в цілому. До них слід віднести такі трансформаційні процеси, що стосуються якісних і кількісних характеристик річкової завіси за конкретні періоди:

1. Зменшення інтенсивності накопичення осадової речовини, тобто уповільнення седиментаційних процесів;
2. Різде зменшення вмісту техногенної складової, зокрема кількості чорних металів, властивих викидам металургійного комплексу міста;
3. Зміни співвідношення конденсованих та диспергованих частинок заліза алевритової розмірності;
4. Зміни компонентного складу фрагментів сплавів кольорових та чорних металів алевритової розмірності.

Останні два фактори можуть непрямо свідчити про переорієнтацію металургійного промислового комплексу на потреби воєнного часу, і їх детальний опис, можливо, варто обмежити. Водночас перші зафіксовані в переліку зміни можуть вказувати на чутливість седиментаційних процесів до



змін в інтенсивності техногенної діяльності, що свідчить про доцільність подальшого вивчення їх та залучення як індикаторів до сфери геоєкології.

Розподіл ваги зразків речовини, відібраної з седиментаційних пасток за попередній багаторічний період досліджень, демонстрував виражену сезонність динаміки осадконакопичення — відносно високі темпи седиментації річкової зависі в теплі періоди та уповільнене осадконакопичення в зимові місяці. Аналіз відібраних за 2022 р. зразків засвідчив як нетиповий розподіл накопиченої пасткою зависі протягом року, так і значні зміни загальної інтенсивності седиментації цього року порівняно з багаторічними показниками. Зокрема, відрізок часу березень — травень 2022 р. характеризувався суттєвим зменшенням обсягу накопиченого осадку (на порядок і більше), що є дуже малою величиною як для часового ряду 2022 р., так і попереднього багаторічного періоду досліджень. Можна припустити, що основним фактором уповільнення осадконакопичення з кінця лютого до травня 2022 р. був різкий спад господарської діяльності в місті в цілому, зменшення кількості населення та зміни в режимі функціонування Дніпровської ГЕС. Можна визнати суттєву роль антропогенного фактору у формуванні процесів седиментації порівняно з природною складовою привнесення осадової речовини.

Також суттєвою особливістю розподілу компонентів зависі, що можуть мати прямий зв'язок з подіями початку 2022 р., є різкі зміни концентрації заліза в відібраних зразках натурної речовини. За весь період багаторічних безперервних спостережень середня концентрація оксиду заліза в загальному хімічному складі зависі складала 12—13 %, коливаючись місяць від місяця в незначних межах. Найбільший за п'ять років вміст був зафіксований в 30-денний відрізок з 15 жовтня до 15 листопада 2016 р., і перевищував 18 %. Найменший — у період між листопадом та груднем 2018 р., і складав менше 4 %.

Початок 2022 р. не був винятком із попереднього часового ряду, вміст оксиду заліза ще в січні — лютому незначно перевищував 13 % загального компонентного складу, що в середньому відповідало показникам минулих років для цього періоду. Інтервал часу березень — травень характеризувався повною відсутністю оксиду заліза (також алюмінію та мангану) в макрокомпонентному складі сухої речовини проб за даними, отриманими енергодисперсійним спектрометром. Надалі вміст заліза, помірно підвищуючись кожен місяць, вже у листопаді перевищив показник передвоєнного лютого (табл. 1).

Отримані результати можуть підкреслювати чутливість компонентного складу зависі до зовнішніх обставин загалом, а також суттє-

Таблиця 1. Розподіл макрокомпонентів в пробах річкової завісі (%) протягом 2022 р., дані отримано за допомогою енергодисперсійним спектрометром

| Елемент | 20.01—20.02 | 21.02—30.05 | 30.10—30.11 |
|---------|-------------|-------------|-------------|
| Na      | 4,71        | 3,84        | 0           |
| Al      | 0           | 0           | 4,80        |
| Mg      | 0           | 6,93        | 0           |
| Si      | 26,41       | 8,46        | 27,58       |
| P       | 0           | 8,32        | 0           |
| S       | 1,84        | 3,92        | 0           |
| Cl      | 0           | 6,12        | 0           |
| K       | 1,72        | 8,88        | 0           |
| Ca      | 5,16        | 13,99       | 5,88        |
| Mn      | 1,95        | 0           | 2,56        |
| Fe      | 12,73       | 0           | 14,27       |
| O       | 45,48       | 39,54       | 44,91       |

вий вплив антропогенної складової на розподіл заліза в седиментаційній речовині. Відсутність типових обсягів металовмісної компоненти в завісі, вірогідно, пов'язана з зупинкою (обмеженим функціонуванням) металургійних підприємств у період критичної фази воєнних дій, що припадає на березень — травень. У чергові місяці поступовий ріст концентрацій заліза в річковій завісі до довоєнного періоду може вказувати на поетапне відновлення роботи підприємств чорної металургії.

На жаль, щоденно з початку російського повномасштабного вторгнення на окупованих та прилеглих до них територіях України виникають нові та поглиблюються наявні соціальні, економічні та екологічні кризи. Безпрецедентна Каховська катастрофа визначила падіння рівня води на понад два метри в нижньому б'єфі Дніпровської ГЕС, що призупинило моніторинг річкової завісі за допомогою седиментаційних пасток. Але масштабні гідрологічні зміни, яких зазнала акваторія Дніпра потребують постановки нових актуальних завдань і продовження натурних спостережень.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Митропольський О.Ю., Наседкін Є.І., Іванова Г.М., Кураєва І.В., Войтюк Ю.Ю., Федосєєнков С.Г. Геохімічні особливості річкових відкладів у межах індустріальних осередків (на прикладі м. Запоріжжя). *Мінерал. журн.* 2017. 39, № 3. С. 75—84.
2. Nasiedkin Ye.I., Iemelianov V.A., Mytrofanova O.A., Fedosenkov S.G., Shchyp-tsov O.A., Shundel O.I., Speranskaya K.O. Hydroacoustic methods application in geoche-

mical research of the pollutants distribution in the bottom sedimentssurface layer. *Всєукраїнська конференція "Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди ХХІ століття"* (MinGeoIntegration ХХІ). (Київ, 28—30 вересня 2022 р.). Київ, 2022. С. 200—205.

3. Наседкін Є.І., Іванова Г.М., Стадніченко С.М., Наседкін І.Ю. Склад атмосферної речовини міста Запоріжжя. Київ: Логос, 2019. 159 с.

4. Патент на корисну модель № 151039. Пристрій для збору твердої компоненти атмосферного аерозолі / Наседкін Є.І., Іванова Г.М., Довбиш С.М. (Україна). Реєстрація в Державному реєстрі України корисних моделей 01.06.2022.

5. Митропольський О.Ю. Наседкін Є.І. Федосєєнков С.Г., Іванова Г.М., Довбиш С.М. Відновлення та адаптація проекту моніторингу седиментаційних процесів на полігоні "Запоріжжя". *Геологія і корисні копалини Світового океану*. 2016. Вип. 3. С. 89—94.

УДК 632.95:628.1[(477-25)

## **СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ЕКОЛОГІЇ УКРАЇНИ: ВМІСТ СТІЙКИХ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У ПИТНІЙ ВОДІ КИЄВА**

**Осокіна Н.П.**

Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ, Україна, N.Osokina@gmail.com

## **MODERN PROBLEMS OF UKRAINE'S ECOLOGY: CONTENT OF CHLORINE- ORGANIC PESTICIDES IN KIEV'S DRINKING WATER**

**Osokina N.P.**

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, N.Osokina@gmail.com

The modern problems of Ukraine's ecology are considered. The problem "impact of agriculture on the quality of underground water" is considered in detaile. In 1998—2002, 163 analyzes of underground waters of the aquifer of Cenomanian sediments and the aquifer of Jurassic sediments in the city of Kyiv for the content of persistent chlorine-organic pesticides: DDT and its metabolites, hexachlorocyclohexane (HCCCH) and its isomers, aldrin, heptachlor and the fluor-containing pesticide treflane were carried out by the gas-chromatographic method. In the water of the aquifer of Cenomanian sediments and the aquifer of Jurassic sediments of the city of Kyiv, the average concentration of DDT was at the level of  $10^{-5}$  mg/dm<sup>3</sup>. According to our calculations for the year 2023, the concentration of the amount of DDT in the drinking groundwater of the city of Kyiv has decreased by 2—3 orders of magnitude, depending on natural conditions. This indicates that there no new inputs of DDT to

natural ecosystems, and retrospective contamination is gradually decreasing. The need to conduct fundamental research of establishing concentrations of new pesticides in ground-water, developing criteria for assessing the danger of co-presence of pesticides of various classes of chemical compounds in groundwater and other natural objects remains relevant.

Однією з актуальних проблем сучасності є проблема забезпечення населення України якісною питною водою. Через незадовільну якість води в поверхневих джерелах, значні витрати на її очищення та неможливість ефективного захисту від техногенних та сільськогосподарських забруднювачів, стратегічного значення набувають пошуки та використання прісних підземних вод для потреб населення. Починаючи з 1960-х рр. проблемам захищеності та вразливості підземних вод від антропогенних забруднювачів (важких металів, пестицидів, радіонуклідів) приділяється особлива увага.

Екологічні проблеми України:

- 1) забруднення питної водопровідної води [4];
- 2) забруднення атмосфери, особливо в промислових регіонах країни;
- 3) знищення земельних ресурсів (деградація чорноземів України);
- 4) знищення зелених насаджень (вирубка лісів);
- 5) забруднення водних ресурсів (акваторії Чорного моря, поверхневі води);
- 6) дефіцит питної води;
- 7) вплив гірничовидобувної промисловості на довкілля [3];
- 8) нафтохімічне забруднення довкілля (підземні води, ґрунти);
- 9) вплив АЕС і підприємств урановидобувної та уранопереробної промисловості на довкілля;
- 10) вплив сільського господарства на якість підземних вод;
- 11) вплив військово-промислового комплексу на природне середовище;
- 12) екоцид внаслідок російсько-української війни 2014—2023 рр. (підлив Каховської ГЕС, знищення заповідних територій, лісів, мінування сільськогосподарських угідь тощо).

Донбас. Через бойові дії на Донбасі неконтрольованими залишилися близько 4500 потенційно небезпечних промислових об'єктів. Протягом 2014—2017 рр. на підприємствах регіону зафіксували понад 500 випадків порушень та аварійних ситуацій, частина яких пов'язана з небезпекою для людей та навколишнього середовища [4].

Під час боїв неодноразово ушкоджено системи водовідведення в шахтах, підтоплення яких призводить до забруднення підземних і поверхневих вод залізом, хлоридами, сульфатами, іншими мінеральними солями та важкими металами. За словами екологів, війна пошкодила всі

без винятку компоненти навколишнього середовища. Забруднено повітря, вода, значні площі землі, знищено рослини, зокрема на заповідних територіях. Заміновано близько 30 % території України. Велику шкоду природі завдають пожежі, кількість яких збільшилась.

Дефіцит питної води. Питна вода в Україні вже скоро може стати дефіцитом. Ми знаходимося на 32-му місці серед 40 країн Європи за забезпеченістю питною водою і входимо до переліку країн, яким загрожує нестача водних ресурсів. Згідно з результатами дослідження, проведеного у 2019 р. на замовлення Світового фінансового банку, за кількістю питної води на душу населення Україна посіла 125 місце серед 180 країн [4].

У цій роботі розглянемо проблему впливу сільського господарства на якість підземних вод (на прикладі м. Києва). Наша робота "Вміст залишкових кількостей пестицидів у підземних водах та інших об'єктах природного середовища окремих регіонів України" [2] продовжила напрям з біогеохімії, розпочатий видатним ученим, мислителем і громадянином В.І. Вернадським.

У 1998 р. методом газової хроматографії було виконано дослідження підземних вод м. Києва з визначенням вмісту стійких хлорорганічних пестицидів (ХОП): ДДТ та його метаболітів, ГХЦГ та його ізомерів, альдрин, гептахлор, та фторвмісного пестициду (ФП) — трефлану.

У Києві було відібрано вісім проб води водоносного горизонту сеноманських відкладень і п'ять проб води водоносного горизонту юрських відкладень. У воді водоносного горизонту сеноманських відкладень (табл. 1) середні концентрації  $\Sigma$ ДДТ визначено на рівні  $3,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Sigma$ ГХЦГ —  $2,3 \cdot 10^{-5}$  мг/дм<sup>3</sup>.

У воді водоносного горизонту юрських відкладень (табл. 2) середні концентрації ДДТ становлять  $7,9 \cdot 10^{-5}$ ; ГХЦГ —  $2,3 \cdot 10^{-5}$  мг/дм<sup>3</sup>.

За нашими розрахунками, 2023 року концентрація ДДТ у питних підземних водах м. Києва зменшилась на 2—3 порядки, залежно від природних умов. Це свідчить, що нових надходжень ДДТ до природних екосистем не було, а ретроспективне забруднення поступово знижується.

Результати розширеного дослідження 150 свердловин якості артезіанської питної води в системі буювального водопостачання м. Києва [1] в 1999—2002 рр. показали, що вода з глибини 90—193 м водоносного горизонту сеноманських відкладень (93 буювального), з глибини 256—337 м водоносного горизонту юрських відкладень (26 буювального), вода змішана — водоносних горизонтів сеноманських та юрських відкладень (31 буювального), вода питна водопровідна м. Києва містять  $\gamma$ -ГХЦГ на рівні

**Таблиця 1. Вміст пестицидів у підземних водах водоносного горизонту сеноманських відкладень м. Києва, мг/дм<sup>3</sup>**

| Місце відбору,<br>район м. Києва | ΣДДТ                 | ΣГХЦГ               | Альдрин             | Гептахлор           | Трефлан             |
|----------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Св. 212, Оболонь                 | $2,4 \cdot 10^{-5}$  | $5,8 \cdot 10^{-5}$ | Н. в.               | Н. в.               | Н. в.               |
| Св. 358, Троєщина                | $1,2 \cdot 10^{-4}$  | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | Н. в.               | Н. в.               | Н. в.               |
| Св. 221, Оболонь                 | $1,1 \cdot 10^{-5}$  | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | Н. в.               | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | $3,7 \cdot 10^{-8}$ |
| Св. 9, Деснянський               | $5,4 \cdot 10^{-5}$  | $3,4 \cdot 10^{-5}$ | Н. в.               | $9,2 \cdot 10^{-5}$ | $3,7 \cdot 10^{-8}$ |
| Св. 41, Печерський               | $1,05 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$   | Н. в.               | Н. в.               | Н. в.               |
| Св. 59, Нивки                    | Н. в.                | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3 \cdot 10^{-7}$   | Н. в.               | Н. в.               |
| Св. 170                          | $5,7 \cdot 10^{-5}$  | $3,6 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-6}$   | $1 \cdot 10^{-5}$   | Н. в.               |
| Св. 3, Деснянський               | $1,8 \cdot 10^{-6}$  | $4 \cdot 10^{-5}$   | Н. в.               | Н. в.               | Н. в.               |
| Середня концентрація             | $3,5 \cdot 10^{-5}$  | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | $7,8 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$   | $9 \cdot 10^{-9}$   |

**Таблиця 2. Вміст пестицидів у підземних водах водоносного горизонту юрських відкладень м. Києва, мг/дм<sup>3</sup>**

| Місце відбору,<br>район м. Києва | ΣДДТ                | ΣГХЦГ               | Альдрин           | Гептахлор           | Трефлан             |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| Св. 359, вул. Драйзера           | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | $5,9 \cdot 10^{-5}$ | Н. в.             | Н. в.               | Н. в.               |
| Св. 72, Площа Перемоги           | $3,1 \cdot 10^{-4}$ | $8,8 \cdot 10^{-6}$ | Н. в.             | Н. в.               | Н. в.               |
| Св. 193, Оболонь                 | $6,9 \cdot 10^{-5}$ | $2,1 \cdot 10^{-5}$ | Н. в.             | $7,9 \cdot 10^{-5}$ | $3,7 \cdot 10^{-8}$ |
| Св. 10                           | $9 \cdot 10^{-7}$   | $1,5 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-7}$ | Н. в.               | Н. в.               |
| Св. 349, Троєщина                | $3,6 \cdot 10^{-7}$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | Н. в.             | Н. в.               | Н. в.               |
| Середня концентрація             | $7,9 \cdot 10^{-5}$ | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-9}$   |

$10^{-8}$  мг/дм<sup>3</sup>, гептахлор  $10^{-6}$  мг/дм<sup>3</sup>, альдрин  $10^{-5}$  мг/дм<sup>3</sup>, ДДТ, ДДЕ, ДДД на рівні  $10^{-5}$  мг/дм<sup>3</sup>, що нижче ГДК (СанПиН 2.1.4.559-96) за ΣДДТ на 2 порядки; ГХЦГ на 5 порядків нижче ГДК; гептахлор на 4 порядки нижче ГДК; альдрин на 2 порядки нижче ГДК.

Разом з тим, спостережене зниження рівня забруднення підземних вод хлорорганічними пестицидами, жодною мірою не зменшує актуальності здійснення систематичних спостережень за вмістом пестицидів у підземних водах господарсько-питного та культурно-побутового водокористування. Повинна діяти налагоджена система виконання екологічної експертизи територій з метою усунення або зменшення негативного впливу пестицидів, асортименти та норми витрати яких можуть

змінюватися. Актуальною залишається необхідність фундаментальних досліджень щодо встановлення концентрацій нових пестицидів у підземних водах, розроблення критеріїв оцінювання небезпеки спільної наявності пестицидів різних класів хімічних сполук у питних водах та інших природних об'єктах.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Бювети Києва. Якість артезіанської води / за ред. В.В. Гончарука. Київ: Геопринт, 2003. 110 с.
2. Осокина Н.П. Содержание остаточных количеств пестицидов в подземных водах и других объектах природной среды отдельных регионов Украины Киев: Издатель Кравченко Я.О., 2019. 190 с.
3. Рудько Г.І., Депутат Б.Ю. Екологічна безпека навколишнього середовища України. Контури проблеми. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2004. № 4. С. 22—29.
4. Яловий К. 30 фактів про екологію незалежної України. Які виклики чекають у майбутньому. *NV. Погляди*. 20.08.2021. URL: <https://nv.ua/ukr/opinion/ukrajina-ekologiya-yaki-naybilshi-ekologichni-problemi-krajini-novini-ukrajini-50178582.html>

УДК 553.3:556.332

### **МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ КРИВОРІЗЬКОГО ПІВНІЧНОГО ГІРНИЧОЗБАГАЧУВАЛЬНОГО КОМБІНАТУ НА ДОВКІЛЛЯ В РАМКАХ НАУКОВОГО СУПРОВОДУ**

***Стеценко Б.Д., Сапрукін В.Ю.***

Державна установа "Науково-інженерний центр  
радіогідрогеоекологічних полігонних досліджень НАН України", м. Київ, Україна,  
[stetsenko@hydrosafe.kiev.ua](mailto:stetsenko@hydrosafe.kiev.ua), [vsaprykin@hydrosafe.kiev.ua](mailto:vsaprykin@hydrosafe.kiev.ua)

### **MODELING OF THE IMPACT OF KRYVYI RIH NORTHERN IRON ORE ENRICHMENT WORKS ON ENVIRONMENT IN THE FRAMEWORK OF SCIENTIFIC SUPPORT**

***Stetsenko B.D., Saprykin V.Yu.***

State Institution "Radioenvironmental Centre of the NAS of Ukraine", Kyiv, Ukraine,  
[stetsenko@hydrosafe.kiev.ua](mailto:stetsenko@hydrosafe.kiev.ua), [vsaprykin@hydrosafe.kiev.ua](mailto:vsaprykin@hydrosafe.kiev.ua)

The performed modeling of the impact of Kryvyi Rih Northern Iron Ore Enrichment Works (Northern GOK) on the environment allowed us to draw the following general

conclusions: 1) in the aquifers of the sedimentary cover and crystalline foundation around the Pershotravnevy and Hannivsky quarries, as well as the underground mine Pershotravneva, operating during the 60 years, large cones of depression of groundwater levels were formed, and were formed zones of complete drainage of aquifers of the sedimentary cover, thereby weakening the bases under shallow foundations of residential and industrial buildings; 2) the leakage of substandard water from the NMPP tailings storage facility into the Paleogene-Neogene aquifer forms under this facility a mound of the raised groundwater level locally deforming the natural pictures of dynamics and chemistry of groundwater; 3) a large part of the leakages from the tailings storage facility flows into nearby ore mining quarries and does not harm the environment.

Проектування розвідки, розробки і рекультивації відпрацьованих родовищ, а також поточні корегування проектних рішень за даними моніторингу зазвичай виконують з участю наукових установ для вирішення питань, пов'язаних зі складними розрахунками і динамічним моделюванням, аналізом матеріалів розвідки, розробкою і закриттям родовищ, для оцінювання ризиків таких небажаних явищ як великі припливи і прориви підземних вод у гірничі виробки в природних і порушених умовах стану гірських порід, хімічне забруднення довкілля через витікання рідини за межі сховищ відпрацьованих хвостів попереднього збагачення видобутих руд, зниження рівнів ґрунтових вод і повне осушення першого від поверхні землі водоносного горизонту, зменшення поверхневого стоку тощо, а також з метою розробки заходів з запобігання виникненню аварійних ситуацій, з виконання випробувальних досліджень і оперативної розробки рекомендацій або корегуванням проектних рішень за даними моніторингу довкілля у разі виявлення відхилень від прогнозних рішень тощо.

Тут розглянуто результати динамічного моделювання впливу криворізького Північного гірничозбагачувального комбінату (Північного ГЗК) на довкілля в рамках наукового супроводу з метою оцінювання відносної екологічної ефективності організації роботи цього комбінату.

У гідрогеологічній будові району розташування Північного ГЗК в м. Кривий Ріг було виділено чотири розташованих один під одним водоносні шари (четвертинний, палеоген-неогеновий і два в докембрійських кристалічних породах: у зоні підвищеної тріщинуватості потужністю 200 м і в масивних кристалічних породах під зоною підвищеної тріщинуватості потужністю 800 м), а також три відносно слабопроникні роздільні шари, які регулюють вертикальний водообмін між сусідніми водоносними шарами. Для параметричного наповнення моделі



району досліджень використано дані з робіт [2—4], відкореговані шляхом підбору за даними про водовідлив підземних вод з кар'єрів і шахти.

Гідрологічна мережа і хвостосховище на моделі Північного ГЗК задано граничною умовою 3-го роду ( $Q \sim \Delta H$ ), де  $Q$  — об'єм потоку підземних вод за одиницю часу;  $\Delta H$  — різниця між позначками рівнів води в поверхневій водоймі і у першому від поверхні землі водоносному горизонті. Дія Першотравневого і Ганнівського кар'єрів, а також шахтного поля шахти Першотравнева на моделі імітувалася граничною умовою першого роду ( $H = \text{const}$ ), де  $H$  — середня позначка днища кар'єру або шахтного поля.

Вплив таких техногенних елементів поверхні землі, як великі купи гірської породи поряд з вищеозначеними кар'єрами, що утворились в ході видалення пустої породи над покладом залізної руди і її складування біля кар'єрів, у цьому дослідженні методом моделювання не вивчено через спорадичність поширення верхніх (грунтових) водносних горизонтів в їхніх межах. Для нейтралізації витоків високо мінералізованих вод з цих насипів гірської породи в довкілля достатньо перехопити їх дренажем і спрямувати в кар'єри.

Моделювання показало, що за 60 років існування Північного ГЗК довкола вищеозначених кар'єрів і шахти у всіх водоносних горизонтах утворились депресійні воронки рівнів підземних вод (за границю воронки слугує лінія ізозниження рівнів підземних вод в 1 м). Так, у четвертинному горизонті її максимальна ширина із заходу на схід над шахтою Першотравнева досягає 8,5 км, на північ від північного краю Ганнівського кар'єру границя воронки депресії поширюється на відстань 2 км і до р. Саксагань від південного краю Першотравневого кар'єру на відстань до 3,5 км (рис. 1).

У середині депресійної воронки в четвертинному горизонті навкруги відкритих і підземних гірничих виробок виникла зона можливого повного осушення. Ширина цієї зони досягає 6 км за середньої потужності четвертинного горизонту 5 м (рис. 1).

Важливим об'єктом для охорони довкілля є хвостосховище Північного ГЗК. На моделі цей об'єкт розглянуто у двох варіантах його дії: перший, це коли позначки рівня води в сховищі і у ставку оборотного водопостачання відповідають замірам на 01.01.2022 р. (158,2 і 135 м), і другий, за прогнозних позначок (164 і 145 м). Просочування рідини з підвищеною мінералізацією із хвостосховища в осадовий чохол оцінено як фільтрацію крізь узагальнений захисний шар цієї споруди.

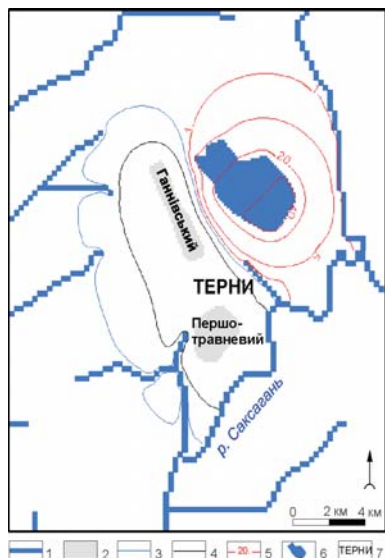


**Рис. 1.** Воронка депресії рівнів підземних вод четвертинного водоносного горизонту і зона його можливого осушення під впливом Першотравневого і Ганнівського кар'єрів, а також шахти Першотравнева, і підпірний купол розтікання підземних вод у четвертинному горизонті під хвостосховищем Північного ГЗК в м. Кривий Ріг: 1 — гідрологічна мережа; 2 — відсутні відклади четвертинного віку через їх видалення через створення Ганнівського і Першотравневого кар'єрів; 3 — границя воронки депресії рівнів ґрунтових вод навкруг рудників; 4 — границя можливого осушення горизонту ґрунтових вод; 5 — ізолінія однакових підпорних рівнів ґрунтових вод під хвостосховищем; 6 — сховище відпрацьованих хвостів разом зі ставком оборотного водопостачання; 7 — житловий масив, м. Кривий Ріг

Згідно з результатами моделювання, інтенсивність перетікання рідини із хвостосховища в незахищений палеоген-неогеновий комплекс за розрахованої питомої проникності захисного шару  $1,5 \cdot 10^{-2}$  1/добу і вищезгаданих рівнів води у сховищі і ставку оборотного водопостачання на 01.01.2022 р., становить  $11,4 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{км}^2)$ . А за прогнозних позначок рівнів заповнення сховища і ставка (164 і 145 м) інтенсивність перетікання досягає  $16,4 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{км}^2)$ . Оскільки для перехоплення витоків зі сховища і повертання їх у ставок оборотного водопостачання в четвертинному горизонті навкруг сховища ефективно діє дренажна система, то питома проникність захисного шару на контакті між хвостосховищем і четвертинним горизонтом на моделі імітовано достатньо малою питомою фільтраційною проникністю  $1 \cdot 10^{-4}$  1/добу, щоб витoki на моделі були практично відсутні, тобто менші від  $0,1 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{км}^2)$ .

Перетікання підвищено мінералізованих вод із хвостосховища в підземну гідросферу сприяло утворенню під ним підпору куполу, який за 60 років існування підприємства піднявся на висоту понад 45 м над природними рівнями ґрунтових вод, місцями звожуючи поверхню (рис. 1), а також понад 55 м в прогнозному варіанті на перспективу підвищення рівнів накопичення хвостів у сховищі до 164 м і відстояної води в ставку оборотного водопостачання до 145 м.

Отримані за результатами моделювання значення інтенсивності витоків вод зі хвостосховища на порядки менші, ніж у разі зливання відпрацьованої пульпи прямо в р. Саксагань. До того ж більша частина витоків із хвостосховища перетікають у розташовані поряд рудовидобувні кар'єри (рис. 1) і не шкодять довкіллю.

У результаті наукових досліджень у районі Північного ГЗК Криворізького залізорудного родовища отримано такі попередні висновки:

1. Природна підземна гідродинамічна обстановка в районі Північного ГЗК в м. Кривий Ріг суттєво порушена;

2. До негативних факторів, які порушують природну гідрогеологічну обстановку належать Першотравневий і Ганнівський кар'єри і шахта Першотравнева, а також хвостосховище Північного ГЗК;

3. Під дією негативних факторів навкруг вищезначених кар'єрів, шахти та хвостосховища у водоносних горизонтах осадового чохла утворились воронки депресії рівнів підземних вод, що досягають русла р. Саксагань, поглинаючи невелику частину стоку цієї річки, а також осушення деякої площі горизонту ґрунтових вод, послаблюючи основи будівель з неглибокими фундаментами;

4. Витоки підвищено мінералізованих вод з хвостосховища в палеоген-неогеновий горизонт утворюють підпорний купол розтікання підземних вод, локально деформуючи природну гідродинамічну і гідрохімічну картину навкруг нього;

5. Об'єм витoku із хвостосховища на порядки менший, ніж у разі зливання відпрацьованої пульпи прямо в р. Саксагань;

6. Велика частина витоків із хвостосховища перетікає у поряд розташовані рудовидобувні кар'єри і не шкодить довкіллю.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Ciang W.-H., Kinzelbach W. 3D-Groundwater Modeling with PMWIN. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001. 346 p.
2. Багрий І.Д., Гожик П.Ф., Білокопитова Н.А. та ін. Гідроєкосистема Криворізького басейну (стан і напрямки поліпшення). Київ: Фенікс, 2005. 216 с.
3. Климентов П.П., Богданов Г.Я. Общая гидрогеология. Москва: Недра, 1977. 357 с.
4. Шестопалов В.М., Лялько В.И., Огняник Н.С. и др. Водообмен в гидрогеологических структурах Украины. Водообмен в естественных условиях / Шестопалов В.М. (отв. ред.). Киев: Наук. думка, 1989. 288 с.

**ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ПОСТМАЙНІНГОВИХ  
ТЕРИТОРІЙ І МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИЯВЛЕННЯ  
ЗА СУПУТНИКОВИМИ ДАНИМИ (НА ПРИКЛАДІ  
РОЗРОБКИ ІРШАНСЬКОЇ ГРУПИ РОДОВИЩ ІЛЬМЕНІТУ)**

***Філіпович В.Є.***

Державна установа "Науковий центр аерокосмічних досліджень Землі  
Інституту геологічних наук Національної академії наук України", м. Київ, Україна,  
vefilin2000@gmail.com

**ECOLOGICAL PROBLEMS OF POST-MINING AREAS  
AND THE POSSIBILITY OF THEIR DETECTION ACCORDING  
TO SATELLITE DATA (ON THE EXAMPLE OF THE DEVELOPMENT  
OF THE IRSHANSK GROUP OF ILMENITE DEPOSITS)**

***Filipovych V.Ye.***

Scientific Centre for Aerospace Research of the Earth of the NAS of Ukraine,  
Kyiv, Ukraine, vefilin2000@gmail.com

Open pit mining of titanium ores causes a number of environmental impacts, including disruption of the hydrological regime and siltation of water bodies, changes in relief and microclimate, increased water and wind erosion, deforestation and reduced soil fertility in areas adjacent to mining concessions. To eliminate the negative environmental impacts of mining, all disturbed land is subject to reclamation. However, in some cases reclamation carried out improperly or not performed at all, therefore, constant monitoring of reclamation of post-mining areas is necessary. To solve this problem using of satellite data is proposed.

Вступ. У результаті техногенної діяльності людини біосфера Землі докорінно перетворюється та стає, за визначенням В.І. Вернадського, ноосферою — "сферою розуму". В.І. Вернадський вважав, що ноосфера — це такий стан біосфери, в якому мають виявитися розум і спрямована ним праця людини як нова, небувала на планеті, геологічна сила. До того ж впливати на природу, змінювати біосферу слід особливо раціонально, думаючи не про сьогоднішні вигоди, а про майбутні наслідки. Обов'язковою умовою діяльності людини, за В.І. Вернадським, має залишатися сприятливий стан біосфери, адже людина, як і інші живі істоти Землі, пристосована лише до тих природних умов, у яких вона виникла й живе. Отже сенс ноосфери — не стихійне руйнівне втручання в природу, а науково обґрунтоване збереження на Землі умов для життя

і щастя людей. На жаль, у сучасних умовах розвитку виробництва в цілому і гірничодобувного зокрема, формування ноосфери обмежується нераціональним використанням ресурсів і неповним, або частковим відтворенням порушених земель різного господарського призначення.

Актуальність і мета досліджень. У ході гірничодобувних робіт відкритим способом на значних площах знімається ґрунтово-рослинний покрив, порушуються водоносні горизонти, змінюється рельєф місцевості, створюються піщані відвали, технічні водойми та хвостосховища. Все це призводить до ряду негативних екологічних наслідків, не тільки в межах гірничого відводу, але й на прилеглих територіях. Для нейтралізації або повного усунення цих наслідків законодавство України передбачає відновлення усіх порушених гірничодобувною діяльністю земель відразу після її припинення. Проте здійснення передбачених чинними нормативними та законодавчими актами, комплексу відновлювальних робіт є фінансово затратним, тому досить часто рекультивація об'єктів гірничого відводу організована неякісно або не виконується взагалі, що призводить до значного погіршення екологічної ситуації. Вирішення цієї проблеми вимагає створення ефективної технології оперативного контролю та оцінювання екостану земельних ділянок, що підлягають відновленню. Для досягнення цієї мети запропоновано застосування даних супутникової зйомки, основними перевагами якої є охоплення значних площ земної поверхні, висока частота оновлення, фінансова доступність і можливість виконання досліджень у ретроспективі. В останні роки, з бурхливим розвитком БПЛА, з'явилося нове джерело детальної інформації — оперативна аерозйомка у різних діапазонах спектра, що вимагає розробки певних методик обробки і інтерпретації дистанційних даних. Таким чином, головна мета досліджень — розробка методики ефективного дистанційного контролю за екостаном постмайнінгових територій і оцінювання якості рекультивації порушених земель.

**Результати досліджень.** Аналіз супутникових даних за період 1986—2023 рр. показав, що разом зі значним збільшенням площі порушених земель на деяких ділянках відбулась постмайнінгова рекультивація (рис. 1). Наприклад, були відновлені порушені землі на Верхньо-Іршинському та Іршанському родовищах (див. рис. 1, ділянки 2 і 3). Разом з тим, протягом понад 40 років існування Лемнінського родовища (див. рис. 1, ділянка 1) слідів рекультивації не виявлено. На правому знімку на південь від м. Іршанськ відстежується активна діяльність у межах Межиріченського родовища (див. рис. 1, ділянка 4).



**Рис. 1.** Зміна площі порушених земель внаслідок видобування ільменіту у межах Іршанської групи родовищ за період 1986—2023 рр. Найбільші родовища: 1 — Лемненське, 2 — Вехньо-Іршинське, 3 — Іршанське, 4 — Межириченське

У гірничодобувних районах Житомирській області в умовах техногенного тиску на довкілля, водного дефіциту і зростання кількості онкозахворювань, анемії, хронічних тонзилітів, бронхітів тощо про яку ноосферу може йти мова? Тут би біосферу зберегти.

Протягом 2018—2021 рр. у ДУ "ЦАКДЗ ІГН НАН України" було виконано дослідження можливостей застосування супутникових даних для моніторингу екологічного стану родовищ ільменіту, що розробляються відкритим способом [1—5], і оцінювання якості виконаної рекультивациі порушених земель. Як тестову ділянку, на якій більш-менш відбулась постмайнінгова рекультивациі порушених земель, обрано ділянку Верхньо-Іршинського ільменітового родовища. Видобування на цій ділянці, згідно з даними ДНВП "Геоінформ", припинилось 2006 р., тому для оцінювання якості рекультивациі вона була досліджена в межах порушених земель станом на 2006 р.

Ділянка складається з двох окремих частин — східної меншої, в межах якої знаходився кар'єр, та західної більшої, в межах якої існували збагачувальна фабрика, кар'єр та хвостосховище. На основі дешифрування даних супутникової зйомки та наземних польових досліджень визначено, що площа рослинного покриття в західній частині становить менше третини загальної площі ділянки, більшу її частину займають самонасівні рослини, а лише невелику частку — штучні лісові насадження. Отже біологічна рекультивациі була проведена лише на кількох незначних ділянках.

Ситуація з гірничо-технічною рекультивацією значно краща, адже понад третину площі займають вирівняні ділянки з відкритим ґрунтом на поверхні, проте наявність заболочених западин дає підстави припустити, що вирівнювання було зроблено неякісно і призвело до площинного змиву. Площа піщаних відвалів незначна, чітко простежується кірка окисів заліза. Гірничо-технічна рекультивація не була проведена в повному об'ємі. Горбисті залишки відвалів заросли самонасівами, земля на поверхні вкрита оксидами заліза та похилена в сторону водойм, що спричиняє формування ерозійних борозен і замулювання водойм.

Східна частина більше покрита рослинністю. Штучний ліс — результат біологічної рекультивації, висаджений по краях ділянки. Рельєф території горбоподібний. У центрі знаходиться пласке підвищення, яке плавно понижується від центру до периферії. На схилах перебувають відкриті піщані відклади, які змиваються поверхневими водами. Це призводить до ерозії схилів, обміління та заболочування водойм.

Для оцінювання якості рекультивації порушень внаслідок видобування ільменіту земель на основі матеріалів ДЗЗ, з урахуванням чинних державних стандартів, було розроблено семибальну шкалу [2, 3]. В основу шкали покладено вимоги до проведення лише гірничо-технічної та біологічної рекультивації. Від якості гірничо-технічної рекультивації залежить подальше відновлення ландшафту, тому у процесі розробки критеріїв для кожного бала оцінки її враховано як пріоритетну щодо якості біологічної рекультивації.

На основі запропонованої шкали оцінювання було створено карто-схему стану рекультивації ділянок, порушених внаслідок видобування ільменіту відкритим способом [3, 4]. У результаті аналізу даних за 17 років з 2006 (припинення добування) до 2023 р. визначено, що на більшій частині території рекультивацію виконано задовільно, тобто здійснено тільки гірничо-технічну рекультивацію, або здійснено біологічну рекультивацію за неякісної гірничо-технічної. Лише на невеликих ділянках якість рекультивації оцінено як "добре", а на частині площ її не робили взагалі.

Несвоєчасне проведення відновлювальних робіт призвело до розвитку тут ерозійних процесів і замулення водойм у межах ділянки та навколо неї.

**Висновки.** Застосування супутникових даних забезпечує можливість не тільки контролювати екостан території відкритого видобування корисних копалин, а і оцінювати якість рекультивації на постмайнінгових територіях. Результати досліджень на тестовій ділянці показали, що за 17-річний період (2006—2023) лише на незначній частині площі колишніх об'єктів гір-



ничого відводу рекультивація виконана добре, на більшості території здійснено лише гірничо-технічну рекультивацію, а також є ділянки, де відновлювальні роботи не проведено взагалі. Таким чином, формування ноосфери, у розумінні В.І. Вернадського, процес довгий, він потребує значних зусиль, хоча б для збереження довкілля — місця існування і відтворення людини.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Шевчук Р.М., Філіпович В.Є. Супутниковий екомоніторинг територій видобування ільменіту і оцінка якості проведеної рекультивації. В: Сучасні інформаційні технології управління екологічною безпекою, природокористуванням, заходами в надзвичайних ситуаціях / За заг. ред. С.О. Довгого. Київ: Юстон, 2019. С. 109—111.
2. Шевчук Р.М., Філіпович В.Є. Контроль якості рекультивації порушених відкритим видобуванням ільменіту земель за даними супутникової зйомки. *Надрокористування в Україні*. Перспективи інвестування: Матеріали 6-ї міжнар. наук.-практ. конф. (Трускавець, 7—11 жовтня 2019 р.). Київ, 2019. Т. 2. С. 143—147.
3. Шевчук Р.М., Філіпович В.Є. Супутниковий моніторинг якості рекультивації порушених земель, внаслідок видобування корисних копалин відкритим способом (на прикладі Верхньо-Іршинського родовища титано-цирконієвих руд). *Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання*: матеріали X наук.-практ. конф. (Хорошів, 2 жовтня 2020 р.). Хорошів, 2020. С. 118—125.
4. Шевчук Р.М., Філіпович В.Є. Якість рекультивації об'єктів гірничого відводу Верхньоіршинського родовища титан-цирконієвих руд як приклад необхідності удосконалення чинного природоохоронного законодавства. *Сучасні проблеми гірничої геології та геоекології*: зб. матеріалів міжнар. наук. конф. (Київ, 10—11 грудня 2020 р.). Київ, 2020. — С. 141—144.
5. Шевчук Р.М., Філіпович В.Є., Саранчук Г.М. Деякі можливості застосування супутникових даних при моніторингу впливу на довкілля видобування титанових руд відкритим способом (на прикладі родовища Межирічне). *Фізична географія та геоморфологія*. 2021. 4—6 (108—110) С. 42—48. <https://doi.org/10.17721/phgg.2021.4-6.04>