

УДК 548 : 549.761.34

В.М. Квасниця, І.В. Квасниця

## КРИСТАЛОМОРФОЛОГІЯ ЗАКАРПАТСЬКОГО ВОЛНІНУ (BA[SO<sub>4</sub>])

Волнін — рідкісний морфологічний різновид призматичних кристалів бариту, індикаторною ознакою яких є значне видовження вздовж осі [001], разом із незначним у більшості випадків розвитком вздовж осі [100]. Це низькотемпературний гідротермальний мінерал, відкритий майже два століття тому в Східних Карпатах (Берегівське пагорбгір'я, Закарпаття, Україна) і Західних Карпатах (Спішсько-Гемерське Рудогір'я, Словаччина). Його кристалам властивий також певний набір простих форм, серед яких найбільш поширеними і габітусними є {210}, {110}, {001}, {100}, {010}, {011}, {102} і {111}. Висвітлена коротка історія вивчення кристалографії волніну. Наведено повний перелік простих форм, встановлених на кристалах волніну із карпатських рудопросяв в Україні і Словаччині. Показано розмаїття морфологічних типів кристалів волніну. Стило охарактеризовано хімічний склад закарпатського волніну та його мінерали-супутники. Проаналізовано внутрішні та зовнішні чинники, що визначили форму кристалів волніну.

E-mail: vmkvas@hotmail.com

**Вступ.** Барит є типовим середньо- і низькотемпературним гідротермальним мінералом. Він дуже часто утворюється в жилах і порожнинах, тому в умовах вільного росту багатогранники є характерними для цього мінералу. Барит можна віднести до найкраще кристалографічно вивчених мінералів. Достатньо згадати "Атлас форм кристалів" В. Гольдшмідта, в якому зведені всі дані про кристалографію бариту на початок ХХ ст. [14]. У першому томі цього атласу в 44 таблицях наведено 737 рисунків багатогранників бариту зі всього світу. Гоніометрично зафіксовано 312 простих форм кристалів бариту [4].

Хоч на кристалах бариту встановлена така велика кількість простих форм, однак значні розвиток та поширення мають трохи більше десятка із них. Перш за все пінакоїди {001}, {100} і {010}, ромбічні призми {110}, {210}, {011}, {102} і {104} та ромбічні дипіраміди {111}, {112}, {113} і {122}. Майже всі вони належать до структурно важливих форм бариту. Саме вище перераховані пінакоїди і ромбічні призми переважно визначають габітус і обрис

кристалів бариту. Йому властиві плескати від тонко- до товстотаблитчастих по [001] пінакоїдальні і пінакоїдально-призматичні кристали, тоді як видовжені по осях [001], [100] чи [010] пінакоїдально-призматичні і призматичні кристали зустрічаються значно рідше. До особливо рідкісних належать видовжені по [001] і дещо плескати по [100] призматичні кристали бариту, відомі під назвою волнін.

**Коротка історія волніну.** Він був відкритий майже два століття тому в Карпатах. Свою назву волнін отримав завдяки його незвичайній формі, оскільки перші дослідники цього бариту вважали його іншим мінералом. Саме специфічна форма кристалів такого бариту була причиною помилкової ідентифікації мінералу. Так, у 1817 р. кристали цього мінералу з Карпат були описані К. Габерле як шпатоподібні кристали гіпсу [3, 8, 15]. Пізніше, у 1820 р. Й. Йонас [3, 8, 15], отримавши від А. Вольного — директора фабрики галунів у Мужієвому в Закарпатті — ці незвичайні за формою кристали бариту із ріолітових туфів біля Мужієве, описав їх також помилково як новий мінеральний вид — невідомий сульфат і назвав його саме на честь А. Вольного —

© В.М. Квасниця, І.В. Квасниця, 2010

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2010. 32, № 2

75

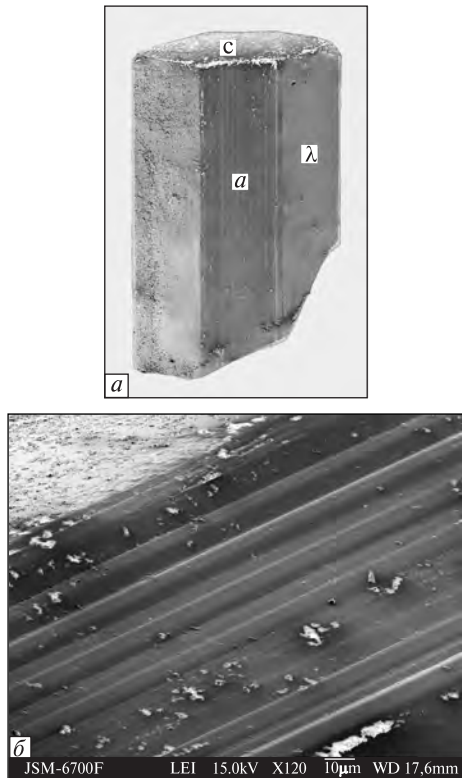


Рис. 1. Кристал волніну з ріолітових туфів з рудопрояву Берегове (а) та фрагмент зображення поверхні грані пінакоїда {100} цього кристала з добре розвинутою комбінаційною штриховкою (б). Розшифровку буквених позначень символів простих форм тут і на рис. 2—4, 6 див. у табл. 2

Fig. 1. Crystal of wolyn from rhyolite tuff of Beregove occurrence (a). The surface of pinacoid {100} face with combination streaks (b) on wolyn crystal. Letter marks of simple forms for Fig. 1—4, 6 see on Table 2)

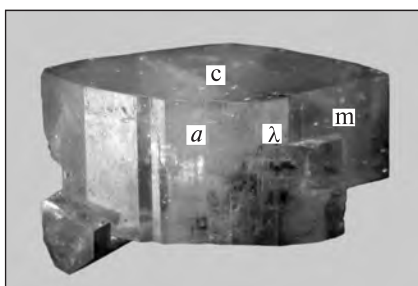


Рис. 2. Кристал "напівволніну" із рудопрояву Мужієве  
Fig. 2. Crystal of semiwolyn from Muzhieve ore occurrence

волніном. Тільки в 1822 р. Ф. Бедан [3, 8, 15] встановив, що волнін є морфологічним різновидом бариту. На цей час волнін уже було знайдено в декількох тодішніх австро-угорських рудопроявах, які нині знаходяться в Словацьких Західних Карпатах (рудопрояви Красна Горка, Бетліяр) і Берегівському пагор-

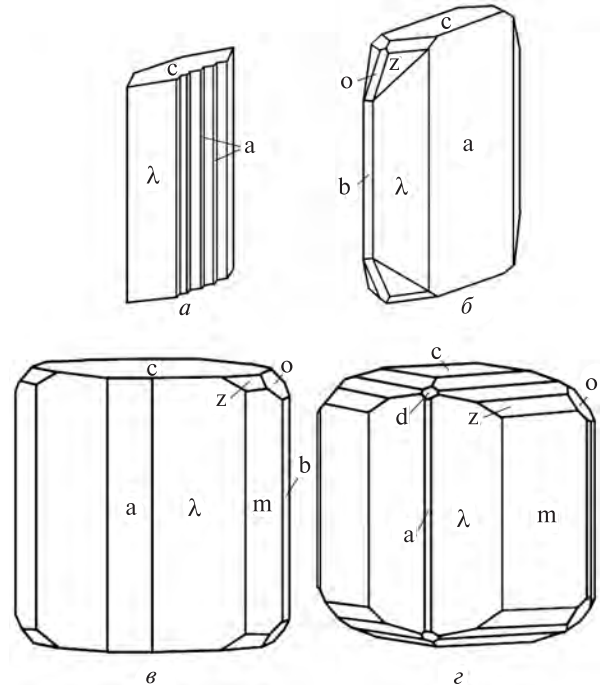


Рис. 3. Деякі морфологічні типи кристалів мужієвського волніну: а, б — за А. Шрауфом [18], в, г — за А. Шмідтом [16]

Fig. 3. Some morphological types of Muzhieve wolyn crystals: a, b — after A. Schrauf [18], v, z — after A. Schmidt [16]

богір'ї (Україна, Мужієве). Згодом подібні кристали бариту були знайдені ще в декількох інших місцях світу, їх зображення наведені в Атласі В. Гольдшміда [14]. За нинішніми даними [19, 20], волнін має значне поширення у Спішсько-Гемерській частині Західних Карпат (зони окиснення рудопроявів Красногорське Підграддя — Красна Горка, Рожнава, Бетліяр і Дрнава (*Krasnohorske Podhradie — Krasna Horka, Roznava, Betliar, Drnava*). В обох частинах Карпат (Спішсько-Гемерській і Берегівській) рудопрояви волніну зустрічаються в метасоматичних утвореннях по вулканітах. Детальніші відомості про історію відкриття волніну можна знайти в публікації Г. Паппа [15].

Перші кристалографічні дослідження карпатського волніну з рудопроявів Мужієве і Бетліяр виконав А. Шрауф у 1860 р. [14, 15, 18]. Пізніше його кристалографію вивчали: І. Сечкай у 1876 р. (рудопрояв Бетліяр) [14, 15], А. Шмідт у 1879 р. (рудопрояви Мужієве і Красна Горка) [14, 15, 16], А. Шмідт у 1887 р. (рудопрояв *Klein Hnilecz* в тодішній Австро-Угорщині) [14], А. Франзену у 1894 і 1913 рр. (рудопрояви *Kis Almas* і Рожнава в тодішній Австро-Угорщині) [14, 19], Є.І. Вульчин у

1949 р. (рудопрояр Берегове) [3], А.О. Вартересевич і Г.Л. Піотровський у 1951 р. (рудопрояр Берегове) [3], О.І. Матковський зі співавторами у 1982 р. (рудопрояр Берегове) [10], В.З. Бартошинський у 1989 р. (рудопрояр Берегове) [1], В.М. Квасниця і В.М. Крочук у 1992 р. (рудопрояр Берегове) [6]. З такого огляду опублікованих робіт щодо кристалографії волніну можна припустити, що закарпатський волнін вивчено, мабуть, дещо краще, ніж словацький.

**Кристалографія закарпатського волніну.** На кристалах волніну із Берегівського пагорбогір'я (рудопрояр Берегове і Мужієве) зафіксовано 29 простих форм (табл. 1), а саме три пінакоїди, 15 призм і 11 дипірамід. Серед них найбільш поширеними є пінакоїди {001}, {100} і {010}, ромбічні призми {110}, {210}, {120}, {130}, {011} і {102} та ромбічні дипіраміди {111}, {112}, {113}, {114} і {115}. Пінакоїд {100} часто є пасивною формою росту, виникає за рахунок трансляції ребер призми {210}. Габітус

Таблиця 1. Прості форми на кристалах карпатського волніну

Table 1. Simple forms of Carpathian wolyn crystals

Номер з/п	Східні Карпати, Берегівське пагорбогір'я, Закарпаття, Україна					Західні Карпати, Спішсько-Гемерське Рудогір'я, Словаччина				Всі встановлені форми
	Мужієве		Берегове			Бетліяр		Красна Горка		
	За даними									
	[18]	[16]	[3]*		[1, 10]	[6]	[14]**			
1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	<b>100</b>
2	001	001	001	001	001	001	001	001	001	<b>001</b>
3	010	010	010	010	010	010	010	010	010	<b>010</b>
4	140	140	—	140	—	—	—	—	—	140
5	130	130	—	130	130	130	130	—	130	130
6	120	—	—	120	—	120	120	120	—	120
7	230	—	—	230	230	—	—	—	230	230
8	110	110	110	110	110	110	110	110	110	<b>110</b>
9	320	—	—	320	—	—	—	—	320	320
10	210	210	—	210	210	210	210	210	210	<b>210</b>
11	310	—	—	310	310	—	—	310	—	310
12	410	—	—	410	—	—	—	—	—	410
13	910	—	—	910	—	—	—	—	—	910
14	102	102	102	102	—	102	—	102	—	<b>102</b>
15	104	—	—	104	—	—	—	—	—	104
16	011	011	011	011	011	011	011	011	011	<b>011</b>
17	021	—	—	021	—	—	—	021	—	021
18	—	—	—	—	023	—	—	—	—	023
19	111	111	111	111	111	111	111	111	111	<b>111</b>
20	112	112	112	112	—	—	112	—	—	112
21	113	113	—	113	113	113	113	—	113	113
22	114	114	—	114	114	114	114	—	114	114
23	115	115	—	115	—	—	115	—	115	115
24	121	—	—	121	—	—	—	—	—	121
25	122	—	—	122	—	—	122	122	—	122
26	124	124	—	124	—	—	—	—	—	124
27	223	223	—	223	—	223	—	—	223	223
28	—	—	—	—	227	—	—	—	—	227
29	362	—	362	—	—	—	—	—	—	362

Примітка. Основні габітусні форми кристалів волніну виділено жирним шрифтом. \* — у першій колонці — дані Є.І. Вульчина; \*\* — у першій колонці — дані А. Шрауфа, в другій — І. Сечкая, у третій — А. Шмідта.

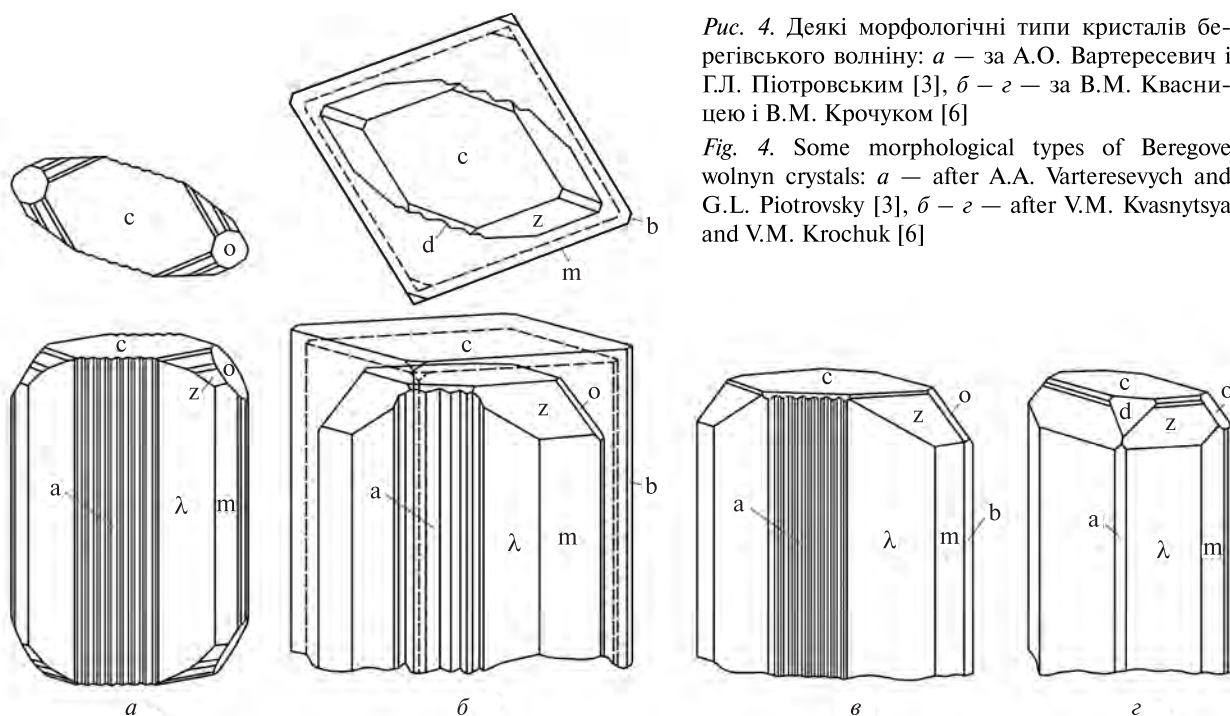


Рис. 4. Деякі морфологічні типи кристалів берегівського волніну: а — за А.О. Вартересевич і Г.Л. Піотровським [3], б — г — за В.М. Квасницею і В.М. Крочуком [6]

Fig. 4. Some morphological types of Beregove wolyn crystals: а — after A.A. Varteresevych and G.L. Piotrovsky [3], б — г — after V.M. Kvasnytsya and V.M. Krochuk [6]

кристалів закарпатського волніну визначають значно менше форм:  $\{210\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{102\}$  і  $\{111\}$ . Проте різні комбінації простих форм на кристалах та різний розвиток їх граней дозволяють виділяти багато морфологічних типів кристалів карпатського волніну взагалі. Це добре видно із опублікованих майже п'ятдесяти зображень кристалів закарпатського і словацького волніну. Деякі морфологічні типи кристалів закарпатського волніну і "напівволніну" показані на рис. 1—4. "Напівволнін"\* (рис. 2) — це кристал бариту з комбінацією форм, як у волніна, але із майже наполовину меншим видовженням по осі  $[001]$ . Для волніну набір простих форм та розвиток їхніх граней може бути різним як на головках кристалів, так і у вертикальному призматичному поясі  $[001]$ . Відповідно, розвиток кристалів вздовж осей  $[100]$  і  $[010]$  різний — від рідкісних ізометричних в цьому перерізі до поширених плескатих по  $[100]$ . Єдине, що об'єднує всі морфологічні типи кристалів волніну — це їх видовження по  $[001]$  та аналогічний набір габітусних форм для більшості

кристалів. Отже, під терміном "волнін" дослідники розуміють мінерал із дещо різною кристалографією.

Якщо порівняти набори простих форм на кристалах закарпатського і словацького волніну, то можна побачити їх подібність (табл. 1). Найбільш виразна різниця між ними лише за морфологічними типами кристалів, ця ж різниця простежується для кристалів волніну із різних рудопроявів взагалі. Звідси можна зробити висновок, що локальні умови росту кристалів волніну продукують дещо різну їх морфологію. Можна також вказати на відмінність між словацьким і закарпатським волніном у розмірі найбільших кристалів по  $[001]$ : до 5 см для першого [20] і до 1,5 — для другого.

#### Чинники впливу на форму кристалів волніну.

Ріст кристала будь-якого мінералу відбувається унаслідок взаємодії багатьох чинників. Звичайно на форму кристалів впливає їх сукупність (структура мінералу, *PT*-умови росту, хімічний склад розчинів чи розплавів, пересичення, домішки, лужність-кислотність середовища тощо), але один-два із них можуть мати визначальне значення. Набір простих форм на кристалі та його габітус і обрис є кінцевим продуктом рівноваги цих впливових сил.

*Структурний чинник.* Як відомо, послідовність теоретичної важливості форм кристалів будь-якого мінерального виду та їх статистичне поширення визначаються, перш за все,

\* Подібні кристали, тобто кристали, які за видовженням по  $[001]$  і набором простих форм наближаються до волніну із рудопрояву Берегове, описала ще у 1953 р. А.О. Вартересевич у статті "Об одном двойникообразном сростке барита" (Мінерал. сб. Львов. геол. о-ва. — 1953. — № 7. — С. 45—50).

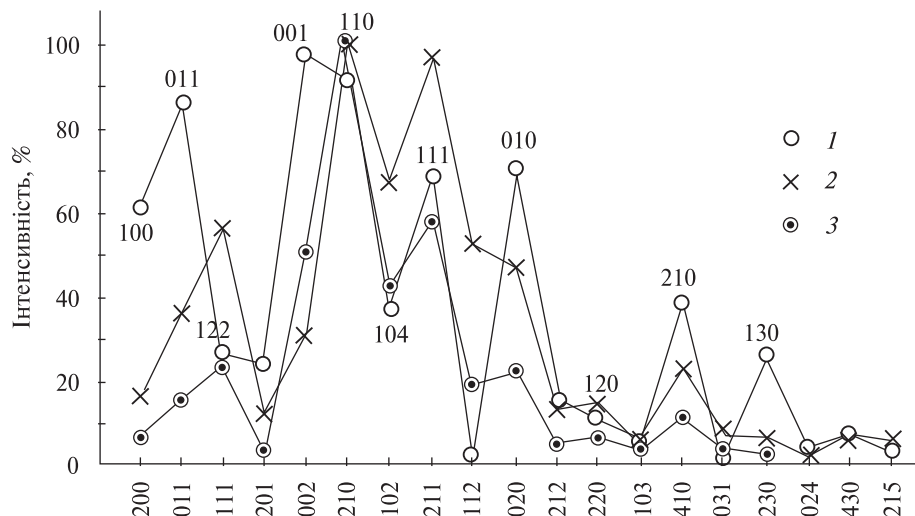


Рис. 5. Порівняння статистичного поширення простих форм на кристалах бариту (1) і рентгівської інтенсивності (2) від плоских сіток у структурі бариту на дифрактограми за С.Дж. Шнеером [17]. Також нанесені дані рентгівської інтенсивності на дифрактограми берегівського волніну (3)

Fig. 5. The comparison of morphological (1) and diffraction (2) intensity for barite crystals (after C.J. Schneer [17]) and diffraction intensity for wolyn crystals from Beregove ore occurrence (3)

структурою мінералу. Хоч нерідко дослідники засвідчують для кристалів багатьох мінералів деяку невідповідність послідовності між теоретичним (структурним) і статистичним рядами розвитку і поширення важливих граней.

Перелік простих форм на кристалах волніну майже такий же самий, як і перелік найважливіших форм на кристалах звичайного бариту. Всі попередні дослідження зв'язку зовнішньої форми кристалів бариту з його структурою свідчать, що кристалічна структура бариту є найбільш вирішальним фактором впливу. Багато дослідників (Я.В. Самойлов, Є.С. Федоров, Ф. Браун, П. Ніглі, В.А. Франк-Каменецький, С.Дж. Шнеер та ін.) [13, 17] показали, що найбільш поширені і найкраще розвинені прості форми кристалів бариту водночас є найбільш структурно важливими. Це видно з аналізу цього зв'язку не тільки згідно з законом Браве, правилами Доннея-Харкера і Хартмана-Пердока чи інших структурних показників (табл. 2). Особливо вражає картина майже повної позитивної кореляції між поширенням простих форм, їх розвитком та інтенсивністю дифракції рентгівського проміння від відповідних плоских сіток на дифрактограмах бариту, за С. Дж. Шнеером [17] (рис. 5). Найбільш важливі сітки структури бариту майже співпадають з поширенням і розвитком реальних граней його кристалів. Як видно із цього ри-

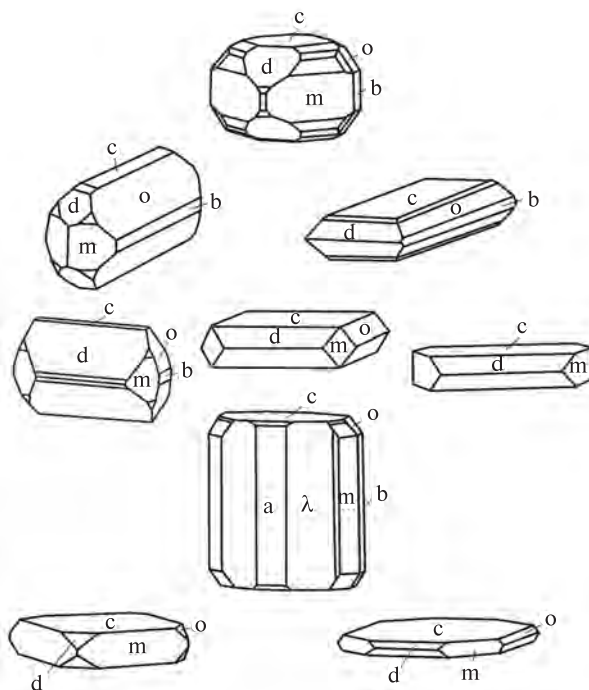


Рис. 6. Дев'ять габітусних типів кристалів бариту, за Ф. Брауном [17]. Зверху вниз кристали розташовані за їх розвитком вздовж трьох основних осей: ізометричний, видовжені вздовж [100], видовжені вздовж [010], видовжений вздовж [001] (волнін) і сплюснені вздовж [001]

Fig. 6. Nine habit types of barite crystals after F. Braun [17]

сунку, закарпатський волнін у такому порівнянні не виняток. Тим не менше, теоретична і статистична послідовність розвитку простих форм на кристалах бариту взагалі і для волніну



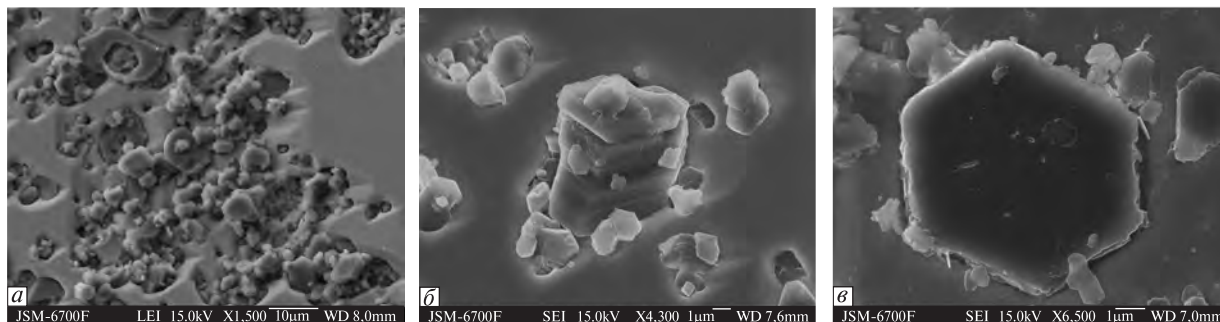


Рис. 7. Кристали алуніту і каолініту на грані призми {210} берегівського волніну (а) та їх окремі досконалі багатогранники (б — каолініту, в — алуніту). Електронно-мікроскопічні знімки: мікроскоп JSM-6700 F

Fig. 7. Alunite and kaolinite crystals on prism {210} face of Beregove wolnyn crystals (a) and its separate perfect polyhedrons (b — kaolinite, v — alunite). Electronic microscopic pictures made by JSM-6700 F microscope

зокрема не зовсім співпадає, про що й свідчать дані табл. 2.

Як було відзначено вище, суттєве (габітусне) значення в морфології кристалів бариту мають близько десятка простих форм. Було навіть виділено дев'ять типових габітусів кристалів бариту (рис. 6) [17], у тому числі габітус кристалів волніну. На кристалах цих габітусів неоднаково розвинуті грані майже тих же самих трьох—семи найважливіших простих форм.

Відмінність між габітусними типами полягає в обрисі кристалів, тобто у ступені розвитку кристалів за трьома осями [001], [010] і [100] — від ізометричних до видовжених і сплюснених за цими напрямками. Відповідно, грані певних форм мають різний розвиток. Тобто причину появи розмаїття габітусних типів бариту потрібно шукати у різному розвитку його кристалів уздовж основних кристалографічних осей. Роль тонких особливостей структури бариту тут поки що не зрозуміла. Потрібно

Таблиця 2. Структурні чинники впливу на кристаломорфологію бариту (волніну) та частота прояву важливих простих форм на його кристалах

Table 2. The factors of transform from structure to morphology of barite (wolnyn) crystals and the persistence of simple forms on barite crystals

Символ $hkl$		$d_{hkl}$	Відносна ретикулярна щільність в установці [1]		Квадрати відносної ретикулярної щільності [13]	Навантаження сіток, за П. Ніглі [1]	Показник енергії зв'язку П. Хармана [1]	Показник $\sigma \cdot d$ С. Шнеера [17]	Частота прояву простих форм	
морфологічний	структурний		морфологічна	структурна					Дані Я. Самойлова [1]	Дані Ф. Брауна [13]
<b>100(a)</b>	100	8,85	0,625	1,235	1,525	0,06170	0,521	92,66 (6)	49,8 (7)	61,1 (7)
<b>001(c)</b>	001	7,13	1,000	1,000	1,000	0,04162	0,338	128,20 (3)	94,8 (1)	97,8 (1)
<b>102(d)</b>	101	5,55	0,391	0,779	0,607	0,06480	0,435	67,54	88,3 (3)	86,4 (3)
<b>010(b)</b>	010	5,44	0,767	0,568	0,578	0,03169	0,557	156,27(1)	53,9 (6)	70,8 (5)
<b>011(o)</b>	011	4,33	0,602	0,605	0,367	0,05042	0,945	86,70	82,5 (4)	85,9 (4)
122(y)	111	3,88	0,109	0,545	0,297	0,04532	—	49,00	25,3	26,5
<b>110(m)</b>	210	3,45	0,488	0,482	0,232	0,04004	0,396	111,23(4)	91,5 (2)	91,9 (2)
104 (e)	102	3,30	0,232	0,464	0,216	0,03860	—	87,96	38,6	37,3
<b>111(z)</b>	211	3,09	0,438	0,427	0,183	0,03608	0,472	91,82 (7)	59,8 (5)	69,2 (6)
112(r)	212	2,47	0,348	0,348	—	0,02884	—	55,90	13,2	15,7
<b>210(λ)</b>	410	2,06	0,296	0,287	—	—	—	144,55 (2)	23,0	38,9
113(χ)	213	1,96	0,275	0,232	—	—	—	95,55 (5)	19,8	25,9

Примітка. Барит кристалізується у ромбо-дипірамідальному виді симетрії, просторова група  $Pnma$ . Параметри елементарної комірки кристала берегівського волніну, Å:  $a = 8,884$  (4),  $b = 5,453$  (3),  $c = 7,150$  (3). Жирним шрифтом виділені габітусні форми кристалів волніну. Цифри в дужках вказують на порядок послідовності поширення простих форм чи значення показника  $\sigma \cdot d$ , де  $\sigma$  — питома поверхнева енергія,  $d$  — міжплощинна відстань для певної  $hkl$ .

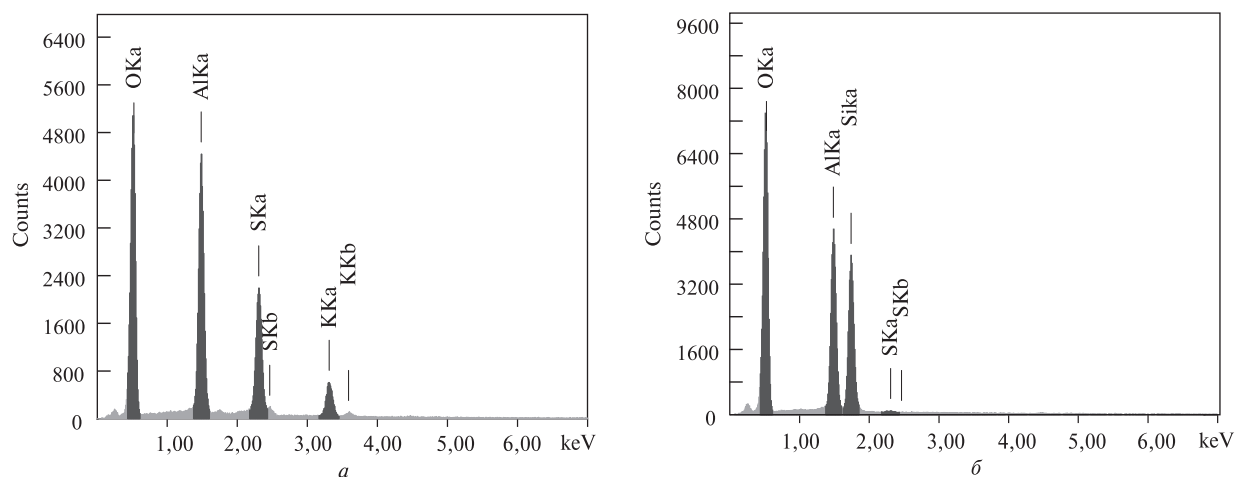


Рис. 8. Енерго-дисперсійні спектри від кристалів алуніту (а) і каолініту (б). Знято на мікроскопі JSM-6700 F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 ("JEOL", Японія)

Fig. 8. Energy dispersion spectra for alunite (a) and kaolinite (b) crystals. Made by JSM-6700 F microscope, analyzer JED-2300 ("JEOL", Japan)

також зазначити, що на відміну від восьми показаних на рис. 6 габітусних типів кристалів бариту, на кристалах волніну помітну роль відіграє призма  $\{210\}$ . Однак із наших досліджень очевидно й те, що через зміну умов кристалізації ця форма на кристалах волніну може зникати, а видовження кристала по  $[001]$  зберігається. Це видно із зображення кристала бариту з фантомом волніну (рис. 4, б), коли морфологічний тип волніну з комбінацією форм  $\{210\} + \{110\} + \{001\} + \{100\} + \{111\} + \{010\}$  змінюється на більш простий і водночас структурно більш важливий тип з ограненням  $\{110\} + \{001\} + \{010\}$ . Причиною такої еволюції форм кристалів бариту могло бути локальне

зростання температури кристалізації, яке призвело до збіднення їх морфології.

**Хімічний чинник.** Послідовність і ступінь розвитку форм кристала залежить також від вибіркової адсорбції домішок та від зміни хімічного складу середовища (склад розчинів, ступінь їх пересичення, рівномірність диференціальна рухомість мінералоутворювальних компонентів  $Ba^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  тощо). Внаслідок адсорбції домішок змінюється швидкість росту граней. До того ж грані різних форм мають неоднакову адсорбційну здатність, тому можуть мати різну швидкість росту. Проте вплив домішок у кристалах волніну на їх морфологію остаточно не з'ясований. На думку Л.З. Ска-

Таблиця 3. Хімічний склад кристалів берегівського волніну і мужіївського "напівволніну"

Table 3. Chemical composition of wolnyn crystals from Beregove ore occurrence and semiwolnyn crystal from Muzhieve occurrence

Оксиди	1	2	3/1	3/2	3/3	4/1	4/2	5	6/1	6/2	7/1	7/2
BaO	65,07	65,22	65,07	65,03	65,05	65,67	64,60	65,25	65,38	65,59	65,82	64,96
SO <sub>3</sub>	34,04	34,68	34,06	34,51	34,39	33,84	34,70	34,55	34,62	34,41	34,18	35,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17*	0,80	0,88	0,45	0,55	0,49	0,70	0,08	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	0,27	—	—	—	—	—	—	0,12	—	—	—	—
Сума	99,80**	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Примітка. \*0,17 — сума  $Al_2O_3$  і  $Fe_2O_3$ ; \*\*99,80 — у тому числі 0,25 % залишку. 1 — хімічний аналіз берегівського волніну, за даними [3]; 2 — спектр записано на грані пінакоїда  $\{001\}$ , кристал 1; 3/1-3 — спектри записані в різних місцях на площині спайності  $\{001\}$ , кристал 1; 4/1-2 — спектри записані в різних місцях на грані призми  $\{210\}$ , кристал 1; 5 — спектр записано на грані пінакоїда  $\{001\}$ , кристал 2; 6/1-2 — спектри записані в різних місцях на площині спайності  $\{001\}$ , кристал 2; 7/1-2 — спектри записані в різних місцях грані  $\{001\}$ , "напівволнін". Кристали волніну із рудопрояву Берегове, кристал "напівволніну" із рудопрояву Мужієве.

куна (усне повідомлення), вузькі приповерхневі зони кристалів мужіївського "напівволніну" збагачені домішками стронцію, що могло б бути причиною появи кристалів бариту такої форми. За даними [3], берегівський волнін містить до 0,1 % Pb, а також сліди Sr і Са. Однак нами за допомогою мікроаналізу (спектри ЕДС) у кристалах берегівського волніну встановлені лише незначні домішки Al і Si (до 0,9 %) (табл. 3). Домішки Al встановлені як на площинах (001), так і (210). У кристалах мужіївського "напівволніну" домішок Al і Si не зафіксовано.

*Температурний чинник.* Вважається, що температура впливає на габітус кристала, оскільки вона змінює швидкість росту його граней. Висока температура кристалізації сприяє утворенню простої морфології. Разом з тим потрібно взяти до уваги принцип Гіббса-Кюрі-Вульфа, згідно з яким швидкість росту граней залежить від їх поверхневої енергії — чим більша поверхнева енергія, тим більша швидкість росту грані і тому вона вироджується. Таким чином, температура кристалізації, швидкість росту і питома поверхнева енергія кристала взаємопов'язані. У процесі росту кристали весь час покриваються гранями з відповідною фізико-хімічним умовам кристалізації найменшою поверхневою енергією.

Мабуть, саме температурний чинник є найбільш вагомим у появі огранення морфологічного типу "волнін". Про це можна судити, спираючись на дані щодо температури гомогенізації включень у кристалах волніну [5, 8] і розробку С.Дж. Шнеера [17]. Він порівняв значення питомої поверхневої енергії для мінералів групи бариту (англезит, барит, целестин) зі статистичним поширенням морфологічних форм та з розрахованою послідовністю структурних форм (див. також табл. 2 і рис. 5) і запропонував рівняння для розрахунку питомої поверхневої енергії ( $\sigma_{hkl}$ ):  $\sigma_{hkl} = -C[\ln P^1/m]/d^2$ , де  $C$  — стала величина, пропорційна абсолютній температурі;  $P^1$  — покращений показник частоти поширення простих форм, за П. Нігглі;  $m$  — число граней форми,  $d$  — міжплощинна відстань для певної  $hkl$ . Отже, розвиток і поширення простих форм, наприклад для кристалів бариту, можуть бути пов'язані зі середнім значенням питомої поверхневої енергії як функції числа граней та показників температури кристалізації і міжплощинних відстаней. Поверхнева

енергія обернено пропорційна міжплощинним відстаням. Зміна температури призводить до зміни питомої поверхневої енергії кожної простої форми кристала. Наприклад (за даними С.Дж. Шнеера [17]), якщо середня температура росту кристалів бариту була 202 °С, то різниця показників питомої поверхневої енергії для призми {210} і пінакоїда {001} становитиме 0,718 ккал/моль. За кімнатної температури ця величина буде ~0,5 ккал/моль. Це означає, що за температури 202 °С одна грам-молекула BaSO<sub>4</sub> в розчині даватиме ефект пониження потенційної енергії приблизно на 0,7 ккал більше під час наростання поверхонь призми {210}, ніж пінакоїда {001}. Такий самий процес для росту кристала за кімнатної температури дав би пониження потенційної енергії наполовину. Тому різноманітність форм повинна бути більшою для кристала, що виріс за нижчої температури. За низьких значень температури стає меншою швидкість росту граней, а отже й їхня питома поверхнева енергія. У такому випадку значно понижується поверхнева енергія для форм типу {210}, {130} тощо і, відповідно, зростає їх роль в ограненні кристалів.

Отже, ймовірно, саме низька температура кристалізації волніну є причиною його специфічної морфології. За даними [5, 8], для кристалів закарпатського волніну температура гомогенізації їх включень не перевищує 50—70 °С, в окремих випадках — 80—100; рН розчинів — у межах 5,0—5,5 [5, 7, 11]. У складі водних витяжок із включень домінують Na<sup>+</sup> (23,2 мг/100 мл), K<sup>+</sup> (8,0), Ca<sup>2+</sup> (10,0), Mg<sup>2+</sup> (6,0), Cl<sup>-</sup> (50,0), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (34,2), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (10,98) [5]. Близький склад водних витяжок включень у кристалах берегівського бариту наведено в роботі [7]: натрій переважає над калієм, відносно багато кальцію і магнію, а головними аніонами є хлор і сульфат. Все це свідчить про зв'язок складу розчинів включень у бариті з процесами алунітизації і каолінітизації на Берегівському родовищі. За даними [11], сприятливі умови для утворення бариту на Мужіївському родовищі виникають у зоні прогріву метеорних вод паро-газовим флюїдом, що надходить із області гетерогенізації глибинного гідротермального розчину. Можливо, зростання частки метеорних вод у складі мінералоутворювальних розчинів з часом призвело до зниження температури кристалізації та розчинності BaSO<sub>4</sub> і, відповідно, до змен-



шення його концентрації в розчинах. Від'ємні деталі рельєфу граней кристалів волніну (впадини, рис. 7) саме свідчать, що їх ріст і особливо його кінцева стадія проходила в умовах слабого пересичення чи навіть за низької концентрації  $Va^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$  у системі. Можна вважати, що зі зменшенням пересичення розчинів кристали бариту набували багатшого огранення.

На низькі значення температури під час утворення волніну вказує також асоціація мінералів, що росли (чи росли разом на останній стадії росту) на поверхні його граней. Це каолініт і алуніт (рис. 7, 8), які є типовими вторинними мінералами, що утворилися внаслідок переробки сірчаноокислими гідротермами алюмосилікатів (лужних польових шпатів, звідси джерело барію для бариту). Мабуть такі ж умови кристалізації існували й під час кристалізації словацького волніну, дискусійним тут є лише час утворення баритової мінералізації Спішсько-Гемерівського Рудогір'я [2]: неогеновий чи мезозойський, тоді як для закарпатського волніну він є неогеновим.

**Висновки.** Таким чином, кристали волніну ростуть переважно гранями форм  $\{210\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{102\}$  і  $\{111\}$ . На відміну від більш поширених високотемпературних табличчастих по  $[001]$  і переважно простіших (пінакоїдальних і пінакоїдально-призматичних) за ограненням кристалів бариту Берегівського і Мужіївського родовищ (декілька різних за мінеральними асоціаціями стадій кристалізації за температури від 275 до 100 °C і відповідних генерацій бариту) [1, 7–12], набір габітусних простих форм на кристалах волніну з цих родовищ засвідчує вузький діапазон умов його утворення (низькі значення температури росту і незначні пересичення розчинів), водночас велика кількість морфологічних типів кристалів волніну може бути пояснена дещо відмінними локальними умовами кристалізації.

*Ми вдячні доктору Габору Панну із Будапешта (Угорський музей історії природи) за допомогу у відборі публікацій А. Шрауфа і А. Шмідта про кристалографію мужіївського волніну.*

*Бартошинский В.З.* Типоморфные особенности барита из месторождений и рудопроявлений Украины : Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1989. — 268 с.

*Бернард Я.Г., Гануш В.* Очерк металлогении Спешско-Гемерского Рудогорья // Некоторые рудные месторождения Западных Карпат. — Прага : Изд-во Геол. ин-та Чехосл. АН, 1963. — С. 17–31.

*Вартересевич А.А., Пиотровский Г.Л.* Кристаллографические исследования закарпатского "волнина" // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. — 1951. — № 5. — С. 37–49.

*Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч. и др.* Система минералогии. Галоиды, карбонаты, нитраты, иодаты, бораты, сульфаты. — М. : Изд-во иностр. лит., 1953. — Т. 3, полумом 2. — 774 с.

*Калюжный В.А.* Исследование минералообразующих сред по включениям в минералах // Материалы комиссии минералогии и геохимии КБГА. — Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1961. — № 1. — С. 159–173.

*Квасница В.Н., Крочук В.М.* Новые данные по кристалломорфологии минералов Украины // Минерал. журн. — 1992. — 14, № 6. — С. 62–74.

*Ковалишин З.И., Братусь М.Д.* Флюидный режим гидротермальных процессов Закарпатья. — Киев : Наук. думка, 1984. — 98 с.

*Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.К., Малыгина О.А.* Минералогия Закарпатья. — Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1963. — 614 с.

*Матковський О.* Баритова мінералізація в геологічних утвореннях України // Мінерал. зб. — 2004. — № 54, вип. 2. — С. 15–32.

*Матковский О.И., Бартошинский З.В., Грицик В.В., Шклянка В.М.* Новое в минералогии барита Береговского месторождения // Минерал. журн. — 1982. — 4, № 6. — С. 62–73.

*Скаун Л.З.* Мінералого-генетична модель Мужіївського золотого-поліметалічного родовища (Закарпаття) : Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Львів, 1994. — 339 с.

*Словотенко Н., Скаун Л., Кінік Б.* Виникнення і розвиток флюориту і бариту у кварцових жилах Мужіївського родовища // Мінерал. зб. — 2006. — № 52, вип. 1–2. — С. 98–117.

*Франк-Каменецкий В.А.* Внешняя форма кристаллов барита в связи с их атомным строением // Уч. зап. ЛГУ. Серия геол. наук. — 1952. — Вып. 2. — С. 32–60.

*Goldschmidt V.* Atlas der Kristallformen. — Heidelberg, 1913. — Bd 1. Taf. 140–184.

*Papp G.* History of minerals, rocks and fossil resins discovered in the Carpathian region. — Budapest : Hung. natural history museum, 2004. — 216 p.

*Schmidt A.* Wolyn von Muzsaj // Termesztetrajzi Fü. — 1879. — 3. — S. 16–21.

*Schneer C.J.* Morphological basis for the reticular hypothesis // Amer. Miner. — 1970. — 55. — P. 1466–1488.

*Schrauf A.* Krystallographisch-optische Untersuchungen über der Identität des Wolyn mit Schwerspath // Sitzungsber. d. k. d. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl. Wien. — 1860. — 39, No 2. — S. 286—298.

*Topograficka Mineralogia Slovenska* / Ed. M. Kodera. — Bratislava : Veda, 1986. — Vol. 1. — 578 s.

*Udubasha G., Duda R., Szakall S. et al.* Minerals of the Carpathians. — Prague : Granit, 2002. — 479 p.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ  
Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Надійшла 27.04.2010

**РЕЗЮМЕ.** Волнин — редкая морфологическая разновидность призматических кристаллов барита, индикаторным признаком которых служит значительное удлинение вдоль оси [001], одновременно в большинстве случаев с незначительным развитием вдоль оси [100]. Это низкотемпературный гидротермальный минерал, почти два столетия назад открытый в Восточных Карпатах (Береговское холмогорье, Закарпатье, Украина) и Западных Карпатах (Спишско-Гемеровское Рудогорье, Словакия). Его кристаллам свойственен также определенный набор простых форм, среди которых наиболее распространенными и габитусными являются {210}, {110}, {001}, {100}, {010}, {011}, {102} и {111}. Освещена краткая история изучения кристаллографии волнина. Приведен полный перечень простых форм, установленных на кристаллах волнина из рудопроявлений Украины и Словакии. Показано разнообразие морфологических типов кристаллов волнина. Кратко охарактеризован химический состав закарпатского волнина и его минералы-спутники. Проанализированы внутренние и внешние факторы, влияющие на форму кристаллов волнина.

**SUMMARY.** The results of crystallography investigation of wolyn (barite) from ore occurrences of Transcarpathians (Beregove and Muzhieve) have been generalized. This morphological variety of barite was first found in the Eastern and Western Carpathians almost two centuries ago. A brief history of studying crystallography of wolyn from ore occurrences of the Beregove Hills (the Eastern Carpathians, Transcarpathians, Ukraine) and Spišsko-Gemerske Rudohorie Mts (Western Carpathians, Slovakia) has been revealed. A complete list of simple forms established on the Carpathian wolyn crystals is presented. The authors have shown a diversity of morphological types of wolyn crystals. Chemical composition of Transcarpathian wolyn and its minerals-satellites has been analyzed. It has been shown that the Transcarpathian wolyn crystallization is connected with the processes of alunitization and kaolinization of rhyolite tuffs. It is a low-temperature hydrothermal mineral.

Wolyn crystallography has been considered in detail. That is a rare morphological variety of barite prismatic crystals, a considerable elongation of the axis, being their indicator character [001], at the same time in most cases one can observe an inconsiderable development along the axis [100]. A certain set of simple forms is characteristic of its crystals from ore occurrences of Transcarpathians and Slovakia. Among them there are three pinacoids: {001}, {010} and {100}, 15 prisms {140}, {130}, {120}, {230}, {110}, {320}, {210}, {310}, {410}, {910}, {102}, {104}, {011}, {021}, {023} and 11 dipyramids {111}, {112}, {113}, {114}, {115}, {121}, {122}, {124}, {223}, {227} and {362}. The most distributed simple forms on wolyn crystals are as follow: {001}, {100}, {010}, {110}, {210}, {120}, {130}, {011}, {102}, {111}, {112}, {113}, {114} and {115}. Habitus of the crystals of Transcarpathian wolyn is determined by a less quantity of forms: {210}, {110}, {001}, {100}, {010}, {011}, {102} and {111}. All other forms are secondary ones. But their occurrence and different development of habitus forms and their different combinations on wolyn crystals create a lot of its morphological types.

The crystalline structure of barite and low-temperature conditions of the mineral growth are related to the main factors of influence of formation of wolyn crystals cut. The wolyn crystal habitus forms belong to structurally important forms. However, structural and statistical (morphological) series of forms on wolyn crystals do not coincide completely, since the {hko} type prisms, {210} in particular, acquire great significance in the cut of crystals. A habitus development of such structurally less important forms is probably caused by wolyn crystallization at low temperature (according to the data from literature the homogenization temperatures of inclusions in wolyn crystals do not exceed 50—70 °C) and from solutions with low supersaturation. Such growth conditions determine a considerable decrease of the surface energy for faces {210}, {130}, {120}, i. e. favour the development of those forms.