

С. П. Савенок, О. В. Зінченко, О. А. Хлонь

Про знахідку рідкісного фосфату — горсейкситу в палеопротерозойських пісковиках Волинського мегаблока Українського щита

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Пономаренком)

Горсейксит вперше виявлено у палеопротерозойських пісковиках двох пунктів (Білокорівичі та Березневе) Волинського мегаблока Українського щита і впевнено діагностовано з застосуванням рентгендифрактометричного і електронно-зондового методів.

Горсейксит — один з мінералів основних алюмофосфатів групи крандаліту загальної формули $AB_3(XO_4)_2(OH, F)_5$ або $AB_3(XO_4)_2(OH, F)_6$, де А—Ва, Ві, Са, Се, Ла, Nd, Pb, Sr, Th; В—Al, Fe^{3+} , V^{3+} ; X—P, As, Si. До складу цієї групи входить понад двох десятків мінералів, з яких на території України відомі [1]: горсейксит, гояцит, крандаліт, плюмбогуміт і флоренсит = (Ce). Зустрічаються в поодиноких ділянках України; недостатньо вивчені.

Зокрема, горсейксит (основний фосфат Ва і Al) виявлений Ю. М. Мельником [2] у монтморилонізованих ділянках повністю каолінізованого графітового гнейсу Заваллівського родовища графіту, де мінералом збагачені невеликі (3–5 см) неправильної форми уламки якихось, на думку автора, жильних утворень. На жаль, відомості про властивості та хімічний склад горсейкситу з цієї місцевості в публікації [2] не наведені.

За межами України горсейксит вже близько 100 років відомий як постійний і характерний компонент діамантвмісних пісків і гравелітів Бразилії та Африки [3]. Деякий час горсейксит, крандаліт, гояцит, флоренсит тощо навіть розглядали як пошукову ознаку на діаманти у розсипних родовищах. Нині горсейксит знайдено на всіх континентах, причому в різних за генезисом утвореннях: у карбонатитах [4], рідкіснометальних гранітних пегматитах літій-фосфатного типу [5], грейзенах [6], у низькотемпературних гідротермалітах, ґрунтах, у пісковиках різного віку [7] тощо. В ендегенних родовищах та їх корах вивітрювання горсейксит переважно вторинний (епігенетичний) мінерал, розвивається звичайно по ранішнім фосфатам [5] або барієвим мінералам; в осадових породах він найчастіше уламковий (наприклад, “favas” у діамантових розсипах) або ранньодіагенетичний [7].

Горсейксит виявлено нами при дослідженні палеопротерозойських пісковиків у двох пунктах їх розвитку на території Волинського мегаблока Українського щита: у Білокорівичському кар’єрі (5 км західніше залізничної станції Нові Білокорівичі) на півдні однойменної западини та на північній околиці с. Березневе (схил правого берега р. Уж), що біля Ушомира.

Перша точка репрезентує теригенні відклади нижньої частини топільнянської серії палеопротерозою (проба **БТ**), друга — металісковики так званої пугачівської товщі (проба **ПТ**), стратиграфічне положення якої є предметом тривалих дискусій серед українських геологів (див. огляд у [8]). У нині діючій хроностратиграфічній схемі [9] пугачівську товщу розміщено стратиграфічно нижче топільнянської серії, хоча до 1992 р. офіційно панувала думка А. С. Дранника [10] про те, що численні ксеноліти різнозернистих пісковиків і сланців у гранітах і основних породах Коростенського плутону, особливо його західної частини — це

фрагменти утворень топільнянської серії, які успадковують у південному напрямку субмеридіональну Білокоровицьку структуру. До такого ж висновку дійшла і Є. М. Сливко [11], яка зіставила склад асоціацій акцесорних мінералів і їх типоморфних особливостей, передусім циркону, в низці відслонень пугачівських пісковиків по лінії сіл Пугачівка — Малий Дивлін — Рудня Жеревецька — Збраньки. Проте горсейксит нею ніде не відзначався. Не зазначено цей мінерал і у малооб'ємних пробах, що містили діамант, безпосередньо з порід Білокоровицької западини. Негативні результати попередніх мінералогічних досліджень, мабуть, спричинені двома обставинами: або горсейксит дуже нерівномірно розподілений у палеопротерозойських пісковиках регіону, або він залишався поза увагою дослідників через специфічні морфологічні особливості його виділень у породах.

Зразки та методи дослідження. Проба **ПТ** представлена пісковиками світло-сірого кольору з слабким буруватим відтінком. Порода має переважно однорідну, масивну текстуру з ледь помітною смугастістю, що зумовлена рудуватим відтінком смуг потужністю близько 0,5 см. Структура псамітова, середньо-крупнозерниста з розміром зерен 0,3–1,0 мм. Макроскопічно — пісковик мономіктовий, кварцовий. Уламковий кварц становить більш ніж 95% об'єму породи і представлений добре обкатаними майже безбарвними та слабо забарвленими зернами темно-сірого кольору. Порода щільна, міцна, злам нерівний з утворенням гострих ребер при розколюванні.

Проба **БТ** представлена пісковиками та гравійвмісними грубозернистими пісковиками світло-рожевого кольору. Пісковики мають як однорідну, так і плямисту текстуру, яка зумовлена наявністю плям світло-коричневого кольору. Текстура грубозернистих пісковиків неритмічно шарувата за рахунок малопотужних (до 2 см) прошарків дрібногравійного (2–4 мм) матеріалу. Структура пісковиків псамітова середньозерниста, розмір зерен 0,25–0,50 мм. Макроскопічно обидва різновиди мономіктові, кварцові. Уламковий кварц становить більш ніж 95% об'єму породи і представлений добре обкатаними зернами майже безбарвними, світло-сірого та сірого кольору. Гравійний матеріал представлений кварцом та кварцитоподібними утвореннями. Порода щільна, міцна, злам нерівний. По тріщинах спостерігається утворення іржавих плівок гідроксидів заліза.

За результатами досліджень мінерального складу штучних шліхів проб **ПТ** та **БТ**, горсейксит концентрується у важкій немагнітній фракції, де становить до 30 і 5% об'єму, частково потрапляє в слабоелектромагнітну фракцію — до 10 і 1% відповідно. Він утворює переважно кутасті мікрозернисті, землісті агрегати неправильної форми розміром до 0,5 мм; ясно-сірого, ясно-жовтувато-сірого та рудувато-сірого кольору із скляним блиском. Зрідка спостерігаються агрегати, складені дрібними (до 0,07 мм) напівпрозорими з слабким буруватим відтінком ізометричними індивідами. Агрегатна твердість понад 5. В HNO_3 розчиняється важко. Мікрохімічна реакція на фосфор проявляється лише через кілька годин.

В імерсійному препараті зерна мінералу безбарвні, не мають певних кристалографічних обрисів і спайності. Інтерференційні забарвлення низькі, темно-сірі. Мінерал оптично одновісний, позитивний; показники заломлення — n_g 1,625, n_p 1,620. Як включення в горсейкситі зустрічаються поодинокі зерна кварцу та лусочки слюдоподібної речовини, розміром до 0,02 мм.

Вилучені агрегати горсейкситу досліджувались за допомогою рентгендифрактометричного та електронно-зондового мікроаналізу.

Рентгендифрактометричний аналіз виконано на приладі ДРОН-УМ1 (випромінювання — $\text{CuK}\alpha_{1-2}$, напруга — 40 кВ, струм — 20 мА, швидкість обертання гоніометра 0,5 град/хв) у лабораторії кафедри мінералогії, геохімії та петрографії геологічного факультету

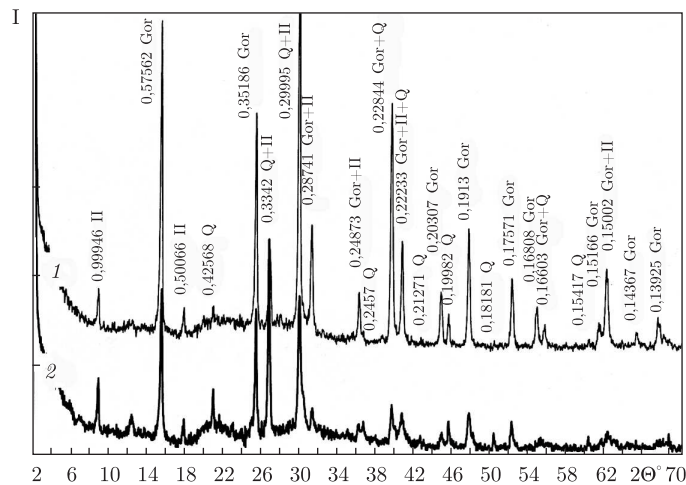


Рис. 1. Дифрактограми горсейситових агрегатів з пісковиків пугачівської товщі (1) та топільнянської серії (2). Gor — горсейсит, Il — іліт, Q — кварц

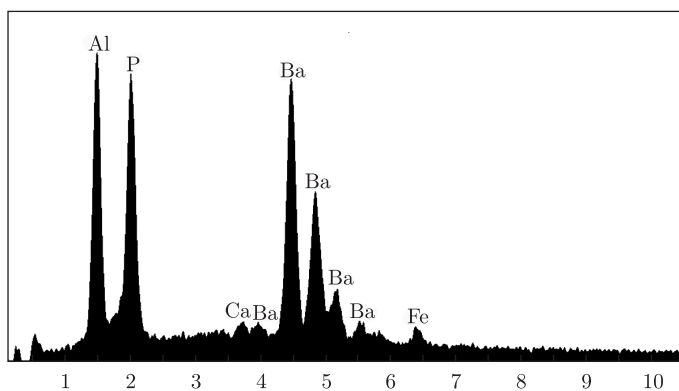


Рис. 2. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання від зразка горсейситу з пісковиків пугачівської товщі (проба ПТ)

тету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Результати рентгеноструктурних досліджень горсейситового агрегату з пугачівської товщі (1) та з нижньої частини топільнянської серії (2) наведені на рис. 1.

З огляду на те, що вилучені агрегати з проби ПТ мають меншу кількість домішок кварцу й іліту та на загал краще окристалізовані (див. рис. 1), розрахунок параметрів елементарної комірки горсейситу виконано методом найменших квадратів тільки для зразка ПТ. Для розрахунку параметрів використано значення міжплощинних “відбиттів” та їх індекси, виходячи з сучасних уявлень про моноклінну сингонію горсейситу [12]. Внутрішнім стандартом слугував кварц (табл. 1).

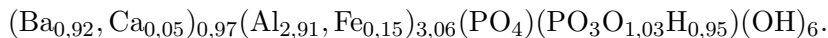
Отримано такі параметри елементарної комірки: $a = 1,21822$, $b = 0,70307$, $c = 0,70352$ нм; $V = 0,4921$ нм³; $\beta = 125,24^\circ$. Вони є близькими до еталону 41–1459 (див. табл. 1): $a = 1,221$, $b = 0,7056$, $c = 0,7061$ нм; $V = 0,49732$ нм³; $\beta = 125,21^\circ$.

Елементний електронно-зондовий мікроаналіз агрегатів горсейситу з проби ПТ виконано на приладі РЕММА 102-02 (напруга прискорення 30 кВ) з енергодисперсійним спектрометром в лабораторії УкрДГРІ (Київ) О. В. Андреевим. Як видно з рис. 2, еле-

ментний склад зразка відповідає горсейкситу з незначними домішками кальцію та заліза.

Обчислення спектра флюоресценції горсейкситу (див. рис. 2) виконано за умов, що вміст H_2O у мінералі, згідно з його теоретичною формулою (див. табл. 1), становить 12,33%. У перерахунку на 100% вміст головних компонентів в мінералі, оцінений за відповідними еталонами, наведено у табл. 2.

Кристалохімічна формула дослідженого зразка, що розрахована кисневим методом на підставі даних табл. 2, має такий вигляд:



Таким чином, двома інструментальними методами доведено присутність у пісковиках пугачівської товщі та топільнянської серії рідкісного для України фосфату Ва й Al — горсейкситу.

Наявність цього мінералу в двох територіально (і геологічно?) роз'єднаних пунктах Волинського мегаблока є вражаючою і вимагає подальших всебічних досліджень його складу та генезису.

Таблиця 1. Результати розшифровки дифрактограми горсейкситового агрегату з пісковиків пугачівської товщі (проба ПТ)

Проба ПТ			41-1459 Gorceixite BaAl ₃ (PO ₄) (PO ₃ OH)(OH) ₆		26-911 Illite-2M ₁ (K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂		33-1161 Quartz, SiO ₂	
d, нм	I	hkl	d, нм	I	d, нм	I	d, нм	I
0,99946	17		—	—	1,000	90	—	—
0,57562	72	—110; —201	0,57692	93	—	—	—	—
0,50066	17		—	—	0,5020	50	—	—
0,42568	8		—	—	—	—	0,4257	22
0,35186	56	020; —311	0,35292	56	—	—	—	—
0,33420	28		—	—	0,3340	100	0,3342	100
0,29995	100	021; —312	0,30097	100	0,2988	18	—	—
0,28741	31		0,28851	15	0,2867	12	—	—
0,24873	16		0,24951	11	0,2509	8	—	—
0,24570	3		—	—	—	—	0,2457	8
0,22844	58	112; —203	0,22924	39	—	—	0,2282	8
0,22233	27	—131; —422	0,22319	23	0,2241	4	0,2237	4
0,21271	3		—	—	—	—	0,2127	6
0,20307	16	—113; 420	0,20376	11	—	—	—	—
0,19982	10		—	—	0,2005	50	0,19792	4
0,19130	29	—332; —601	0,19197	29	—	—	—	—
0,18181	3		—	—	—	—	0,18179	14
0,17571	19	040; —622	0,17625	20	—	—	—	—
0,16808	13	132; —514	0,16877	10	—	—	—	—
0,16603	9		0,1665	4	—	—	0,16591	2
0,15417	3		—	—	—	—	0,15418	9
0,15166	4	530; —714	0,15223	5	—	—	—	—
0,15002	21		0,1506	18	0,1499	14	—	—
0,14367	7	440; —804	0,14402	3	—	—	—	—
0,13925	10	—243; —534	0,13976	9	—	—	—	—

Примітка. Картки 41-1459, 26-911, 33-1161 з картотеки Powder Diffraction File, JCPDS — International Centre for Diffraction Data, 1997.

Таблиця 2. Хімічний склад горсейкиту з пісковиків пугачівської товщі (проба ПТ)

Компонент	Вміст, % (ваг.)	Еталон
BaO	27,64	BaSO ₄
CaO	0,56	CaF ₂
Al ₂ O ₃	29,18	Al
Fe ₂ O ₃	2,36	Fe
P ₂ O ₅	27,93	GaP
H ₂ O	12,33	—
Сума	100,0	—

1. Павлишин В. І., Зінченко О. В., Довгий О. С. Мінеральне царство України // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. – 2006. – **3**. – С. 121–124.
2. Щербак Н. П., Павлишин В. И., Литвин А. А. и др. Минералы Украины: Краткий справ. / Отв. ред. Н. П. Щербак. – Киев: Наук. думка, 1990. – 480 с.
3. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Плач Ч. и др. Система минералогии. Т. 2, полутом 2. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1954. – 590 с.
4. Толстов А. В., Гунин А. П. Комплексная оценка Томторского месторождения // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. – 2001. – Вып. 11. – С. 144–160.
5. Baldwin I. R., Hill P. G., Von Knorring O., Oliver J. I. H. Exotic aluminium phosphates, natromontebrosite, brazilianite, goyazite, gorceixite and crandallite from rare-elements pegmatites in Namibia // Miner. Magazine. – 2000. – **64**, No 6. – P. 1147–1164.
6. Taylor M., Smith Robert W., Ahler Bruce A. Gorceixite in topaz greisen assemblages, Silvermine area, Missouri // Am. Miner. – 1984. – **69**. – P. 984–986.
7. Rasmussen B. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus // Am. J. Sci. – 1996. – **296**. – P. 601–632.
8. Деревицька Л. О., Зінченко О. В., Молявко В. Г. До питання про статус пугачівської товщі та овруцької серії // Вісн. Київ. ун-ту. Геологія. – 2000. – Вип. 16. – С. 10–14.
9. Єсипчук К. Ю., Бобров О. Б. Степанюк Л. М. та ін. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (пояснювальна записка). – Київ: Укр. ДГРІ, 2004. – 30 с.
10. Дранник А. С. Тектоника и стратиграфия Словечанско-Овручской возвышенности в северной части Украинского щита // Геотектоника. – 1968. – № 3. – С. 70–75.
11. Сливко Е. М. Акцессорный циркон “пугачевских” песчаников (северо-западная часть Украинского щита) // Мин. сб. Львов. ун-та. – 1986. – № 40. – Вип. 1. – С. 61–65.
12. Radoslovich E. W., Slade P. G. Pseudo-trigonal symmetry and structure of gorceixite // Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte. – 1980. – P. 157–170.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Інститут телекомунікацій і глобального

інформаційного простору НАН України, Київ

Надійшло до редакції 23.04.2009

S. P. Savenok, O. V. Zinchenko, O. A. Khlon

On the find of rare phosphate gorceixite in paleoproterozoic sandstone of the Volyn megablock of the Ukrainian Shield

The first find of Gorceixite in two places (Bilokorovichy and Berezneve) of paleoproterozoic sandstone in the Volyn megablock of the Ukrainian Shield has been made. The certain diagnostics of the mineral has been performed by X-ray powder diffraction and electron microprobe methods.