

УДК 550.4(477)

ГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ У ЛЬВІВСЬКОМУ УНІВЕРСИТЕТІ

П. Білоніжка

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Проаналізовано основні результати геохімічних досліджень, які проводили на геологічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка в 1948–2010 рр. Головну увагу приділено кристалохімії мінералів, геохімії рідкісних і розсіяних елементів, геохімії стабільних ізотопів вуглецю й сірки, визначенню віку гірських порід і мінералів калій-аргоновим методом, геохімічним умовам утворення і післяседиментаційного перетворення покладів калійних солей Передкарпаття й деяким іншим аспектам теоретичної і прикладної геохімії.

Ключові слова: геохімічні дослідження, кристалохімія, рідкісні й розсіяні елементи, ізотопи вуглецю і сірки, валентний стан мангану, калій-аргоновий метод, калійні солі, кристалогідрати, Передкарпаття, Львівський університет.

Результати геохімічних досліджень, які проводили раніше й нині продовжують на геологічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка, опубліковані в Мінералогічному й інших збірниках, монографіях та інформаційних виданнях факультету [42], а також у різних виданнях України та в іноземній літературі. З огляду на це виникла потреба зібрати, проаналізувати й узагальнити цей матеріал для його подальшого використання в наукових працях, особливо молодих учених, і в навчальному процесі. Систематизований огляд цих досліджень публікуємо вперше.

На геологічному факультеті Львівського університету геохімічні дослідження започаткував В. Соболев 1948 р. Учений зробив суттєве уточнення в формулювання закону Грімма–Гольшмідта, який вважають одним із основних положень у кристалохімії. За цим законом, ізоморфні заміщення в кристалічних структурах мінералів відбуваються в тому разі, якщо радіуси відповідних структурних одиниць відрізняються один від одного не більше ніж на 15 % (у відсотках від меншого радіуса) [57]. Як зазначив В. Соболев, закон сформульований без урахування температури мінералоутворення. Цю обставину дослідники не брали до уваги, що приводило до серйозних непорозумінь. Одні мінералоги робили неправильні висновки про неможливість існування змішаних кристалів у разі різниці йонних радіусів $> 15\%$, інші зазначали про існування таких заміщень і вважали, що це значно суперечить кристалохімічній теорії [57]. Ці так звані суперечності пов'язані з недостатньо повним формулюванням закону, оскільки не було враховано ролі зовнішніх чинників середовища мінералоутворення, особливо температури.

До речі, вплив температури на ізоморфні заміщення вперше належно оцінив В. Вернадський ще 1909 р., склавши ізоморфні ряди елементів залежно від термодинамічних оболонок Землі. Однак на цей важливий чинник ізоморфізму дослідники не звернули

належної уваги, і лише В. Соболев зазначив про нього на підставі фізико-хімічного аналізу систем різного типу [57–59].

Унаслідок детального аналізу й узагальнення емпіричного матеріалу з мінералогії, фізичної хімії і кристалохімії В. Соболев [57] дійшов висновку, що можливість взаємозаміщення йонів у кристалічній ґратці залежить від властивостей самих йонів (йонних радіусів, валентності, типу йонів), хімічного складу і структури мінералів, зовнішніх умов мінералоутворювального середовища (температури й тиску). Серед цих чинників особливо важливе значення має близькість розмірів йонних радіусів. Зокрема, В. Соболев разом з О. Соболевою [58] з'ясував, що здатність йонів до взаємозаміщення в кристалічній ґратці (за однаковою валентністю й типом йонів) зменшується зі збільшенням різниці йонних радіусів. Для йонів типу благородних газів у разі різниці їхніх радіусів до 10–15 % ізоморфізм досконалий. Діаграма плавлення системи належить до типу I за Розебумом. Безперервні ряди змішаних кристалів утворюються й під час кристалізації з водних розчинів. У випадку кристалізації мінералів із розплаву безперервні ряди змішаних кристалів утворюються навіть тоді, коли різниця йонних радіусів досягає 25–40 %. Діаграма плавлення такої системи належить до типу III за Розебумом. Зі зниженням температури відбувається розпад твердих розчинів.

В. Соболев наголосив, що для гетеровалентного ізоморфізму характерні всі ті закономірності, що й для ізовалентного. Важливою додатковою умовою є необхідність компенсації зарядів, яка може відбуватися без зміни кількості структурних одиниць (як у плагіоклазах: $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} - \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) або зі зміною – шляхом їхнього зменшення (як у слюдах: $2\text{Al}^{3+} - 3\text{Mg}^{2+}$) чи збільшення (як у кварці: $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+} - \text{Si}^{4+}$). Останній варіант ізоморфізму можливий лише в тих мінералах, у структурах яких є великі канали або порожнини [59].

У разі ізоморфних заміщень важливу роль відіграє тип йонів. За будовою зовнішньої електронної оболонки їх поділяють на такі типи: тип благородних газів з 8-електронною оболонкою, тип купро з 18-електронною оболонкою та проміжний тип з недобудованою *d*-оболонкою. За інших однакових умов ізоморфні заміщення найліпше відбуваються між іонами одного типу й між іонами типу благородних газів та проміжного типу, а найгірше – між іонами типу благородних газів і типу купро [57]. В останньому випадку обмеженість таких заміщень пояснюють тим, що їхні структурні одиниці мають різні типи хімічного зв'язку – йонний і ковалентний.

В. Соболев, характеризуючи гетеровалентний ізоморфізм у плагіоклазах, зазначив, що провідною парою є $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$, різниця йонних радіусів якої становить 8 %. Одночасно вчений звернув увагу на те, що для пари $\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+}$ ця різниця досягає 46 %, тобто значно вища від допустимої межі ізоморфізму [57]. У цьому зв'язку В. Соболев уважав, що ізоморфізм пари катіонів залежить не тільки від різниці їхніх радіусів, а й від відстані між центром аніона й катіона [59]. Це положення пізніше отримало підтвердження і блискучий розвиток у працях М. Белова та інших кристалохіміків. Також з'ясовано, що в разі гетеровалентного ізоморфізму в алюмосилікатах відбувається заміщення не між катіонами Al^{3+} і Si^{4+} (до речі, кремнію в такій формі в природі нема), а між кремне- й алюмокисневими тетраедрами та їхніми складними аніонними радикалами.

Учення В. Соболева про ізоморфізм значно доповнив М. Сливко. Особливу увагу науковець звернув на ізоморфізм аніонів та на атомний ізоморфізм [50]. Серед аніонів виділено прості та комплексні. До простих аніонів належать S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , а до комплексних – $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{BO}_3\text{OH}]^{4-}$, $[\text{BeO}_4]^{6-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$,

$[\text{CO}_3]^{2-}$ та багато інших. М. Сливко зазначив, що ізоморфізм аніонів загалом підпорядкований усім сформульованим раніше закономірностям, проте він має і деякі специфічні риси, зокрема форму аніонів. Комплексні аніони існують у середовищі мінералоутворення (розплаві, розчині), й ізоморфні заміщення відбуваються “комплекс на комплекс”. Прикладом ізозарядного ізоморфізму комплексних аніонів можуть бути ізоморфні заміщення $[\text{PO}_4]^{3-}$ – $[\text{AsO}_4]^{3-}$ – $[\text{VO}_4]^{3-}$ у піроморфіті, міметезиті, ванадиніті, а гетеровалентного – $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{BeO}_4]^{6-}$ та інших в алюмо-, боро- і берилосилікатах. Ізоморфні заміщення простих аніонів Cl^- – Br^- простежують у галіті, сильвіні, карналіті, емболіті, а заміщення F^- – Cl^- – в апатиті.

Стосовно атомного ізоморфізму М. Сливко звернув увагу на те, що існує певний взаємозв'язок між природою хімічного зв'язку і координаційним числом, важливість впливу якого на ізоморфні заміщення загально визнана. Зазначено, що загалом ізоморфізм хімічних елементів у структурах з різним типом зв'язку підпорядкований загальним закономірностям, які діють у разі ізоморфізму йонів і атомів, проте вплив окремих чинників зі зміною природи хімічного зв'язку виявляється по-різному.

М. Сливко виділив атомний ізоморфізм в суттєво ковалентних сполуках та атомний ізоморфізм у структурах з металевим зв'язком. У ковалентній сполуці, на відміну від йонної, кожний атом має строго визначену кількість напрямлених зв'язків, які характеризують його координацію щодо взаємопов'язаних з ним навколишніх структурних одиниць. Тому координаційне число (як функція взаємозв'язку між атомами) відіграє в разі ізоморфізму в ковалентних сполуках роль одного з найважливіших чинників.

Закономірності утворення ізоморфних сумішей у структурах з металевим зв'язком детально вивчені фізичною хімією і кристалохімією завдяки великому попиту господарства на різноманітні сплави. Такі закономірності визначені розмірами й хімічними властивостями взаємозаміщуваних атомів і типом структур кінцевих членів ізоморфного ряду. На утворення ізоморфних сумішей металів значно впливає температура. Як і в разі інших видів ізоморфізму, підвищення температури сприяє ізоморфним заміщенням. Зниження температури може привести до розпаду твердих розчинів [50].

На думку М. Сливка [49], необхідно розрізняти ізоморфізм та ізоморфні заміщення хімічних елементів, адже в мінералого-геохімічній літературі ці терміни часто вживають довільно або ототожнюють. Ізоморфізм – це здатність речовин, подібних за хімічним складом і однакових або близьких за структурою, утворювати ряди змішаних кристалів (безперервні або з розривом). А ізоморфні заміщення хімічних елементів – це явище заміщення окремих структурних одиниць – атомів чи йонів (простих або комплексних) – у кристалічних ґратках мінералів. Такі заміщення дуже поширені в земній корі. У природі нема чистих мінералів, і властивість атомів чи йонів заміщувати один одного в структурі мінералу визначає тісний парагенетичний зв'язок хімічних елементів, зокрема, конституційне розсіяння елементів, під яке потрапляють ендокриптія О. Ферсмана та камуфляж В. Гольдшмідта.

Значну увагу М. Сливко приділив питанням про форми розсіяння хімічних елементів у земній корі [50]. Зокрема, він виділив у мінералах атомарне розсіяння – неізоморфне (благородні гази) та ізоморфне (нейтрально-атомне), іонне – у вигляді простих іонів та у формі комплексних сполук, молекулярне розсіяння та розсіяння у вигляді включень у мінералах (тверді, рідкі, газоподібні).

За твердженням М. Сливка, учення про ізоморфізм – одна з найважливіших зв'язувальних ланок у ланцюгу наук хімія–мінералогія–кристалохімія–геохімія. Періодична

система елементів – основне джерело теоретичної та прикладної інформації про будову і властивості атомів та їхні асоціації в земній корі [52]. Аналізуючи внесок М. Сливка у розвиток геохімії, зазначимо, що він розробив принципи складання геохімічного довідника Карпато-Балканської гірської системи і схему його геохімічного опису [48]. На жаль, через низку об'єктивних причин цей прекрасний задум не був реалізований.

Минуло понад півстоліття відтоді, як В. Соболев висвітлив нові уявлення про кристалохімію силікатів, у тім числі про існування ізоморфізму особливого роду, пов'язаного не з заміщенням окремих іонів чи атомів у кристалічній ґратці мінералів, а з наявністю в ній окремих субмікроскопічних вrostків окремих блоків і шарів іншого складу. Їхнє вrostання можливе завдяки відповідності деяких плоских сіток мінералів. Учений наголосив, що цей вид ізоморфізму в мінералах ще дуже мало вивчений, і висловив припущення, що ізоморфізм особливого роду є крайнім випадком епітаксичного зростання різних мінералів [57].

Замість терміна *ізоморфізм особливого роду* М. Белов (1966), В. Франк-Каменецький (1964, 1969) та інші вживають терміни *доменний*, *блоковий* або ж *аномальний ізоморфізм*, які є синонімами.

Раніше В. Соболев [57] і М. Сливко [50] вважали, що в плагіоклазах є безперервний ряд ізоморфних заміщень, крайні члени якого – анортит і альбит, а гетеровалентні заміщення відбуваються за схемою $\text{NaSi} - \text{CaAl}$, точніше – $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$. Сучасні прямі методи структурного аналізу мінералів, зокрема, рентгенографічний і електронно-мікроскопічний високої роздільної здатності, дають змогу виявити й детально вивчити фізичні аспекти явища ізоморфізму. З'ясовано, що в серії Na-Ca польових шпатів існує обмеження ізоморфної змішуваності в деяких інтервалах ряду, зумовлене структурними особливостями складових фаз, що виражене в їхній незмішуваності й індивідуалізації на доменному рівні (С. Кумєєв, Нгуї Туєг Нюнг, 1978). З доменною будовою тісно пов'язані такі явища, як “розпад” і “незмішування”.

На електронних фотографіях доменна будова плагіоклазів фіксована пластинчастою або ламінарною будовою, причому ламелі певного типу відповідають фазам різного складу й утворені з сукупності відповідних доменів. Причиною утворення доменів є існування двох структурно-еквівалентних положень атомів Ca–Na.

Отже, у плагіоклазах існує як перервний гетеровалентний, так і доменний ізоморфізм. Дискретність хімічного складу в плагіоклазах зумовлена чергуванням субмікроскопічних пластиночок (доменів) різної основності [17, 28].

На підставі аналізу літературних даних стосовно хімічного складу і структурних особливостей мінералів (О. Поваренних, 1966) та виконаних досліджень можна дійти висновку, що явище доменного ізоморфізму значно поширене в природі [28]. Зокрема, у ярозиті наявні домішки натрію, а в натроярозиті – калію. З огляду на велику різницю йонних радіусів натрію й калію (35,7 %) іонний ізоморфізм між ними в мінералах, утворених в екзогенних умовах за звичайної температури, неможливий. Очевидно, домішки натрію в структурі ярозиту зумовлені доменним ізоморфізмом. Ярозит і натроярозит містяться в одній підгрупі, їхні структури дуже подібні.

Наявність доменного ізоморфізму в ярозиті з флішової формації Криму підтверджена результатами визначення параметрів його елементарної комірки, які мають проміжні значення між параметрами елементарних комірок ярозиту і натроярозиту (П. Білоніжка, К. Янчук, 1999). Кристалохімічна формула дослідженого ярозиту, обчислена методом зарядів, така: $\text{Fe}^{3+}_{3,00}\text{Na}_{0,77}\text{K}_{0,23}[\text{SO}_4]_{2,00}(\text{OH})_6$.

Деякі автори припускають обмежене й, по суті, необгрунтоване ізоморфне взаємне заміщення між Li^+ і Na^+ у сподумені, амблігоніті та інших мінералах. У сподумені домішки натрію досягають 15 % і більше, в амблігоніті – 5,3, у трифіліні – 2,7 %, а в натромонттебразиті літій заміщує 1/3 частину натрію (О. Поваренних, 1966). Якщо врахувати велику різницю іонних радіусів літію та натрію (44 %), то можна зрозуміти, що йонний ізоморфізм між ними також не можливий. Зазначимо, що в підгрупі сподумену $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ є жадеїт $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, у підгрупі амблігоніту $\text{LiAl}(\text{OH}, \text{F})[\text{PO}_4]$ – натромонттебразит $\text{NaAl}(\text{OH}, \text{F})[\text{PO}_4]$, а в підгрупі трифіліну $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{PO}_4]$ – натрофіліт $\text{NaMn}[\text{PO}_4]$, у яких літій і натрій, відповідно, займають близькі структурні позиції. Ці дані дають нам підстави зробити висновок, що в перелічених мінералах існує доменний ізоморфізм [28].

Наявність доменного ізоморфізму виявив Е. Янчук у кальцій-манганових карбонатах. Згідно з його даними, у Ca-Mn карбонатах проміжного складу з руд осадового походження нема ізоморфізму як статистичного розподілу Mn і Ca в структурі кальцитового типу. Це невпорядковані фази, складені пакетами (доменами) з різним вмістом родохрозитового й кальцитового компонентів. У карбонатах з неметаморфізованих силікатно-карбонатних руд Чивчинських гір і Рахівщини співіснують суттєво впорядковані фази родохрозиту з незначним вмістом кальцитового міналу, Mn-кальцит і кутнагорит [67].

Особливо складні ізоморфні заміщення характерні для тонкодисперсних шаруватих силікатів [31].

Геохімічні дослідження проводили не тільки на кафедрах мінералогії та петрографії, а й у Проблемній геохімічній лабораторії та НДЧ.

У 60–70-х роках ХХ ст. велику увагу приділяли вивченню вмісту, розподілу і форм знаходження рідкісних і розсіяних елементів, зокрема, Li, B, Br, I в родовищах калійних солей Передкарпаття.

На підставі аналізу й узагальнення літературних даних і лабораторних досліджень з'ясовано, що в процесі галогенезу Li не входить у кристалічні структури соляних мінералів, а нагромаджується в ропі. У глинистих соляних породах носієм літію є глинистий матеріал, представлений головно гідрослюдою. Для вивчення форми знаходження Li в гідрослюдах проаналізовано тонкодисперсні глинисті фракції в природному стані та після їхньої обробки розчином соляної кислоти. З'ясовано, що вміст літію у глинистих фракціях до і після обробки соляною кислотою не змінився. На цій підставі зроблено висновок, що гідрослюди не сорбують літію (на той час серед дослідників були протилежні погляди), натомість він міцно входить у їхню кристалічну структуру [1]. Пізніше наш висновок підтвердили дослідження О. Сливко та О. Петриченка (1967).

Значно детальніше досліджено геохімію бору, броду і йоду в родовищах калійних солей Передкарпаття [2–12, 15, 29, 36, 37]. З'ясовано, що в хлоридах, сульфатах і карбонатах вміст В дуже низький і нерівномірний. На підставі того, що комплексні йони $[\text{BO}_3]^{3-}$ структурно близькі до йонів $[\text{CO}_3]^{2-}$, В. Головка (1960) й А. Іванов (1968) дійшли висновку про ізоморфне входження бору в кристалічні структури карбонатів.

Проте бор у формі $[\text{BO}_3]^{3-}$ може існувати у водних розчинах, тільки якщо рН середовища нижче 5,5–6,0, тоді як рН морської води становить 7,2–9,0. Про відсутність такого ізоморфізму свідчить і той факт, що в кальциті й доломіті, вільних від домішок глини і боратів, бору практично нема. Домішки боратів у соляних мінералах і породах різних галогенних формацій визначило багато дослідників (А. Горбов, 1969).

У глинистих соляних породах вміст водорозчинного бору дуже низький і коливається від 0 до 21,5 г/т [5, 36]. Основна маса бору міститься у водонерозчинній частині соленосних глин. Причому бор концентрується головню у тонкодисперсній глинистій фракції < 0,001 мм, де його середній вміст становить 1 638 г/т, у фракції 0,001–0,010 мм – 735, а у фракції 0,01–0,10 мм – 375 г/т. Носієм бору в глинистих фракціях є гідроліти. У глинистих і алевроитових фракціях з підсоленосних відкладів вміст В значно нижчий. Згідно з експериментальними даними Г. Хардера (1961), бор із водних розчинів поглинають гідроліти, і він входить у їхню структуру. Із гідролітів бор не вимивають ні вода, ні водний розчин соляної кислоти.

В алевроитових і піщаних фракціях глинистих соляних порід трапляються мінерали бору – турмалін і чемберсит [36]. Чемберсит дуже рідкісний. Його знахідка в Передкарпатті – друга в світі (П. Білоніжка зі співавт., 1970). Низький вміст бору і в залишковій метаморфізованій соляній ропі, що трапляється в соляних товщах. Це пояснюють тим, що у випадку привнесення в солеродні басейни теригенного глинистого матеріалу бор поглинають гідроліти, і в ропі він не нагромаджується. Якщо нема глинистого матеріалу, то бор концентрується в ропі і залежно від фізико-хімічних умов середовища випадає в осад у вигляді боратів [9].

Найбільшу увагу приділено вивченню геохімії Вг в покладах калійних солей Передкарпаття. Визначено вміст і форми знаходження бром у соляних мінералах і породах, а також у соленосних глинах. Доведено, що концентрація Вг в галіті з калійних соляних порід коливається в межах 0,019–0,025 %, у сильвіні – 0,14–0,26, карналіті – 0,15–0,24 [4], а в каїніті – 0,08–0,19 % [2]. Винятково високий вміст бром у визначено в кристалах каїніту – 0,23 %. Наявність добре огранених кристалів каїніту (П. Білоніжка, В. Малашевський, 1961) з надзвичайно високою концентрацією Вг – унікальне явище в природі.

Носіями бром у калійних солях є хлориди. В процесі випаровування морської води і кристалізації солей іони Вг⁻ закономірно входять у кристалічні структури хлоридів, ізоморфно заміщуючи іони СГ.

Оскільки розмір і структура йонів Вг⁻ різко відрізняються від розміру і структури комплексних груп сульфат-іонів [SO₄]²⁻ і карбонат-іонів [CO₃]²⁻, то в процесі кристалізації солей бром не може ізоморфно розсіюватися в структурах карбонатів і сульфатів. Незначні домішки Вг в них зумовлені наявністю включень хлоридів і маточної ропи [4].

На підставі закономірностей поведінки бром у процесі кристалізації солей з морської води М. Валяшко і Т. Мандрикіна (1952) склали шкалу нормального вмісту бром у хлоридах морського походження. Проте цю шкалу вони побудували не на засадах безпосереднього визначення вмісту Вг в галіті, сильвіні й карналіті у вузлових точках їхньої кристалізації з ропи, а за допомогою розрахунків. У цьому разі дослідники брали до уваги вміст бром у ропі озер № 8, № 5 і Азовського моря, сконцентрованої до стадії кристалізації зазначених хлоридів, та коефіцієнти розподілу Вг між твердою фазою кожного хлориду і сухим залишком рівноважної рідкої фази.

Пізніше внаслідок детальних експериментальних досліджень О. Брайч і А. Херман (1963) запропонували нові значно точніші коефіцієнти розподілу Вг між твердою і рідкою фазами для галіту, сильвіну й карналіту. З урахуванням нових значень коефіцієнтів розподілу бром між твердою і рідкою фазами хлоридів ми внесли зміни у шкалу нормального вмісту Вг для хлоридів морського походження [7, 8].

У покладах калійних солей мономінеральні скупчення хлоридів трапляються порівняно рідко. Основна їхня маса перебуває в тісних парагенетичних асоціаціях. Для

з'ясування генезису калійних соляних порід, зокрема сильвініту й карналітових порід, М. Валяшко і Т. Мандрикіна (1952) побудували діаграми залежності бром-хлорного співвідношення від вмісту в них галіту–сильвіну і, відповідно, галіту–карналіту.

На підставі нових значень коефіцієнтів розподілу Вг для хлоридів ми значно уточнили ці діаграми [7]. Крім того, ми побудували три нові діаграми для з'ясування генезису сильвін-карналітової породи, де одночасно наявні галіт і сильвін-карналіт, для каїнітової породи, у складі якої є галіт і каїніт, та для сильвін-каїнітової породи, представленої галітом і сильвіном-каїнітом [7].

Отже, уточнені й запропоновані нові діаграми можна використовувати для з'ясування генезису не тільки сильвінітів і карналітових порід, а й сильвін-карналітових, каїнітових і сильвін-каїнітових, тобто всіх калійних бромовмісних порід Передкарпаття, у яких містяться хлориди в різних асоціаціях [7]. Згідно з діаграмами, вміст Вг в досліджуваних родовищах відповідає, головню, хлоридам морського походження.

У соленосних глинах Передкарпаття місцями трапляється аномально високе значення бром-хлорного співвідношення, і серед дослідників була думка, що глини поглинають бром. Для вивчення форм знаходження в них Вг ми проаналізували структурні особливості тонкодисперсних шаруватих силікатів і результати дослідження сорбції аніонів (Cl^- , Br^-) глинистими породами. Оскільки поверхня тонкодисперсних шаруватих силікатів має надлишок електронегативних зарядів, то для їхньої компенсації глинисті мінерали сорбують катіони, а не аніони. Це підтверджено експериментально. Зокрема, К. Гедрайц (1927) зауважив: якщо змішати наважку ґрунту з розчином хлористого амонію, а потім відфільтрувати й проаналізувати розчин, то кількість у ньому іонів амонію $[\text{NH}_4]^+$ унаслідок його адсорбції зменшиться, а вміст іонів хлору Cl^- не зміниться.

Питання щодо форм знаходження Вг в соленосних глинах Передкарпаття ми з'ясували за допомогою спеціальних досліджень [6]. Для цього визначали вмісту броду в глинистій соленосній брекчії і в засолонених глинах, що трапляються у вигляді блоків у відкладах калійних солей; також вивчено хімічний і мінеральний склад їхніх водорозчинних солей. Серед піщано-глинистого матеріалу соленосної брекчії виявлено вкраплення галіту, сильвіну, а в засолонених глинах – домішки галіту, сильвіну або каїніту, а також MgCl_2 , іноді CaCl_2 . Нема сумніву в тому, що аномально високий вміст Вг і високе бром-хлорне співвідношення в соленосних глинах пов'язані не з адсорбцією броду глинистим матеріалом, а наявністю в них особливо сильвіну й карналіту, а також галіту й поглиненої глиною залишкової ропи [6].

Значну увагу приділено вивченню геохімії йоду в родовищах калійних солей Передкарпаття [3, 5, 10, 11]. На підставі аналізу й узагальнення літературних даних та власних досліджень визначено, що в процесі випаровування морської води і кристалізації солей йод не входить ізоморфно в кристалічні структури хлоридів і сульфатів, не утворює власних мінералів, не зазнає сорбування глинистими мінералами і не входить у їхні структури. Це створює сприятливі умови для його нагромадження в седиментаційній ропі. Незначні домішки йоду в соляних мінералах пов'язані з включеннями соляної ропи.

Дещо підвищений вміст йоду в глинистих соляних породах зумовлений поглинанням глинистим матеріалом соляної ропи, частково збагаченої йодом. Оскільки вміст йоду в морській воді дуже низький ($5 \cdot 10^{-6} \%$) і частина йодид-іонів I^- окиснюється до вільного йоду I_2 , який переходить в атмосферу, то в залишковій ропі значні концентрації йоду не утворюються [11].

Йод ізоморфно не заміщує хлор у кристалічній ґратці галіту, тому харчова сіль бідна на цей дуже потрібний для життя мікроелемент. З огляду на це харчову сіль йодують.

Із води морів і океанів йод концентрують живі організми. Після відмирання їхні рештки осідають на дно і збагачують мули й осадові породи йодом. Унаслідок розкладання органічних решток йод переходить у мулові й підземні води. З'ясовано, що існує генетичний зв'язок між підвищеним вмістом йоду в підземних водах і родовищами нафти. На цій підставі зроблено висновок, що йод у підземних водах нафтоносних басейнів є показником органічного походження нафти [29].

Досліджено поведінку бромю і йоду в процесі хімічної переробки калійних руд Передкарпаття. Доведено, що внаслідок розчинення галіту, сильвіну, карналіту, каїніту й одержання мінеральних калійно-магнієвих добрив відбувається нагромадження бромю в залишковій ропі, з якої його можна добувати попутно [15].

Валентний стан мангану в мінералах вивчав Е. Янчук. На той час серед дослідників панувала думка, що в оксидах і гідроксидах мангану, сформованих за екзогенних умов, є дво- і чотиривалентний манган. Наявність Mn^{3+} викликала у дослідників сумнів, оскільки він стійкий у сильно кислому середовищі. На цьому ґрунтувалася мінералогія і геохімія осадового манганорудного процесу. Зазначимо, що раніше визначення валентності Mn ґрунтувалося на результатах хімічного аналізу, під час якого фіксація Mn^{3+} пов'язана зі значними труднощами.

Е. Янчук [64] розробив методику визначення валентного стану Mn на підставі рентгеноспектрального аналізу. Дослідник з'ясував, що в манганіті міститься Mn^{3+} , у брауніті – Mn^{2+} і Mn^{4+} , у піролюзиті й рамсделіті поряд з основною масою Mn^{4+} є деяка частка Mn^{3+} , а в криптомелані, голандиті й коронадиті поряд з Mn^{4+} наявний не Mn^{2+} , а Mn^{3+} [65, 66].

Важливе теоретичне і прикладне значення мають дослідження В. Ляховича і О. Матковського [45] щодо розподілу рідкісних елементів у вивержених гірських породах. З'ясовано, що головними концентраторами цих елементів є акцесорні мінерали. Наведено середній вміст багатьох рідкісних і рідкісноземельних елементів та коефіцієнти їхньої концентрації в ільменіті, титаніті, цирконі, ортиті, монациті та інших мінералах.

Геохімію стронцію і барію в продуктивній товщі родовищ самородної сірки Передкарпаття вивчав Б. Сребродольський [60]. Учений з'ясував, що Sr і Ba містяться в цих родовищах головно у формі целестину й бариту. Ці мінерали утворилися внаслідок перекристалізації гіпсів і вапняків, у яких стронцій і барій перебували в розсіяному стані.

Досліджували вміст, розподіл і форми знаходження рідкісних, розсіяних і рідкоземельних елементів у породах за допомогою методів математичної статистики з використанням ЕОМ. Зокрема, виявлено зв'язок розсіяних хімічних елементів у родовищах бурого вугілля Закарпаття з мінералами-носіями й органічною речовиною, а також вплив процесів вулканізму і гідротермальних розчинів на їхній вміст у вугільних родовищах [54]. Для вивчення форм знаходження розсіяних елементів у сфалериті Б. Смирнов та В. Жихарєва [56] застосували факторний аналіз. У підсумку виявлено зв'язок окремих груп елементів зі сфалеритом та домішками інших мінералів.

Значний інтерес становлять дослідження процесів скременіння у менілітовій серії Складчастих Карпат, які виконав М. Габінет [41]. Науковець з'ясував, що чорні бітумінозні аргіліти нижньої і верхньої менілітових світ скременілі. Крім того, в їхніх основах та в покрівлі нижньої менілітової світи є горизонти халцедонолітів. У скременілих аргілітах нерідко трапляються залишки панцирів діатомових водоростей і кременісті спіку-

ли губок. Основна маса кремнезему розкristалізована до халцедону і кварцу. Зроблено висновок, що утворення кременів зумовлене бурхливим розвитком діатомових водоростей, кременистих губок і радіолярій у седиментаційному басейні та їхнім осадженням на дно після відмирання. На думку М. Габінета, джерелом кремнезему були гідротерми, які періодично надходили в басейн по глибинних розломах, а також вулканічний попіл. У верхній менілітовій світі по р. Чечва наявні тонкі (0,5–3,0 см) прошарки бентонітових глин і туфїти.

Є. Лазаренко та Г. Мамчур [43, 44] досліджували генезис родовищ самородної сірки на підставі аналізу ізотопного складу сірки й вуглецю. З'ясовано, що значення $\delta^{34}\text{S}$ у гіпсоангідритах коливається від 21,9 до 19,7 ‰, а в самородній сірці – від 14,8 до 4,6 ‰. Збагачення самородної сірки легким ізотопом ^{32}S пояснюють процесом сульфат-редукції під впливом бактерій, які відновлювали (головно в гіпсах і ангідритах) молекули сірки з легким ізотопом. Цікаві також дані щодо ізотопів вуглецю в сірконосних вапняках. Визначено, що $\delta^{13}\text{C}$ в них коливається від –35 до –60 ‰, тоді як у вапняках морського походження значення $\delta^{13}\text{C}$ змінюється від +4,5 до –5,0 ‰. Джерелом вуглецю вапняків родовищ самородної сірки Передкарпаття були вуглеводні нафтогазових родовищ.

У Проблемній геохімічній лабораторії, крім визначення ізотопного складу вуглецю та віку гірських порід і мінералів калій-аргоновим методом, проводили й науково-методичні дослідження. Зокрема, для вдосконалення К-Аг методу Г. Чеджемов [62] запропонував критерій, за яким можна відрізнити радіогенний ізотоп аргону від такого ж ізотопу, захопленого з мінералоутворювального середовища. Суть цього методу полягає в тому, що зазначені ізотопи займають різні позиції в кристалічній структурі мінералу. Радіогенний ізотоп аргону рівномірно розподілений у кристалічній ґратці мінералу, а захоплений локалізований в його дефектах. Під час дроблення мінералу у вакуумній камері спочатку відбувається руйнування дефектних частин мінералу і виділення захопленого аргону. Радіогенний аргон виділяли у вакуумній установці шляхом плавлення мінералу. Ця методика дає змогу окремо виділити й проаналізувати захоплений і радіогенний аргон та уникнути завищення віку мінералів, визначеного цим методом.

Для датування молодих геологічних утворень, вік яких менший 1 млн років, Г. Чеджемов [61, 63] розробив інтегральний метод прямих вимірювань малої кількості радіогенного аргону. Чутливість цього методу на два–три порядки вища від чутливості методу ізотопного розведення. Це також допомогло визначити вік давніх порід і мінералів, використовуючи їхні малі наважки.

Серед геохімічних досліджень, які проводять у Львівському університеті, значне місце посідає вивчення геохімічних умов утворення покладів калійно-магнієвих солей у Внутрішній зоні Передкарпатського прогину в міоценову епоху. Для цих покладів характерні велика різноманітність соляних мінералів і мінеральних асоціацій, винятково високий вміст теригенного глинистого матеріалу, широкий розвиток сульфатів калію й магнію, складна морфологія рудних тіл та різка зміна їхнього мінерального складу. Походження цих покладів, незважаючи на тривалий час їхнього вивчення, викликає дискусії. Найбільше дискусійним є питання про джерела вод, з яких вони утворилися. На підставі аналізу діаграм за положенням фігуративних точок хімічного складу калійно-магнієвих солей Передкарпаття (М. Валяшко, 1962), вмісту бром у хлоридах і діаграм залежності бром-хлорного співвідношення від складу хлоридів у калійних соляних породах [4, 7], а також вивчення хімічного складу включень ропи в соляних мінералах (О. Петриченко, 1988, В. Ковалевич, 1978) дослідники дійшли висновку, що ропа соляних

басейнів Передкарпаття за хімічним складом була близькою до сучасної згущеної морської води.

Однак пізнання процесів збагачення соляних відкладів сульфатами калію й магнію та наявність великої кількості в них теригенного глинистого матеріалу потребувало додаткових досліджень. На підставі аналізу й узагальнення результатів геологічних, літологічних, мінералогічних, гідрохімічних і геохімічних досліджень багатьох учених з'ясовано, що у формуванні відкладів солей сульфатного типу, до якого належать і поклади солей Передкарпаття, значну роль відіграли річкові води (А. Ходьков, С. Ходкова, 1968; А. Азизов, 1975; Л. Граховский, 1977 та ін.). Наявність у них сульфат-іонів пояснюють окисненням атмосферними водами розсіяних в осадових породах піриту й марказиту. У соляні басейни вузького й сильно витягнутого Передкарпатського прогину надходило багато річкових і ґрунтових вод із гірських споруд Карпат і Волино-Подільської плити. Вони приносили велику кількість теригенного глинистого матеріалу і розчини солей, у тім числі сульфат-іони [16].

Питання про джерела вод, з яких утворилися родовища калійних солей Передкарпаття, досліджували і на підставі визначення в них ізотопного складу сірки. Аналізами з'ясовано, що в полігаліті, каїніті, лангбейніті, астраханіті, леоніті, калушиті (сингеніті) $\delta^{34}\text{S}$ коливається від 17,30 до 19,85 і в середньому становить 18,0 ‰, тобто нижче від ізотопного складу сірки океанічної води (20 ‰).

Отже, нема сумніву в тому, що зменшення важкого ізотопу сірки в калійних солях Передкарпаття пов'язане з надходженням у морські солеродні басейни річкових вод, збагачених легким ізотопом сірки [38].

Стосовно гіпотези ендегенного походження солей, то зазначимо, що фактичний матеріал її не підтверджує. Для вод ювенільного походження характерний підвищений вміст рідкісних і розсіяних елементів, зокрема, Li, Rb, Cs, B, Zn, Cu, Pb та ін. У покладах калійних солей Передкарпаття їхній вміст не перевищує кларкових значень. У них нема інтрузивних і вулканічних порід, а також монтморилоніту й інших аутигенних алюмосилікатів, утворення яких пов'язане з підводним звітрюванням вулканічного матеріалу [16].

У покладах калійних солей Передкарпаття значне місце посідають кристалогідрати, тобто мінерали солей, у структурі яких є кристалізаційна вода. Вони досить чутливі до зміни зовнішніх умов середовища. На стадіях діагенезу і катагенезу, коли відбувається підвищення температури і тиску, вони нестійкі, втрачають воду і перетворюються в інші мінерали. Найбільший вплив на дегідратацію кристалогідратів має температура. З метою вивчення фазових перетворень кристалогідратів у родовищах калійних солей Передкарпаття проведено експериментальні дослідження. Для цього проби соляних мінералів нагрівали (залежно від їхнього хімічного складу і структурних особливостей) у муфельній печі з терморегулятором за температури 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 °C протягом 30 хв і досліджували продукти нагрівання за допомогою рентгенівського аналізу.

Унаслідок цих досліджень з'ясовано, що руйнування кристалічної структури каїніту відбувається в інтервалі температури 100–300 °C. З каїніту утворюються лангбейніт, силвін, MgO і виділяються H₂O і HCl [19].

Місцями в калійних рудах Передкарпаття трапляється астраханіт. На підставі експериментальних досліджень доведено, що збезводнення і руйнування астраханіту починається за температури 100 °C, а за 200 °C він перетворюється в левеїт. За 250 °C левеїт руйнується, і з продуктів його розпаду утворюються вантгофіт і, вочевидь, антивантго-

фіт [21]. Цьому також сприяє підвищення тиску. За таких умов стабільніші мінерали з більшою густиною. Зазначимо, що густина астраханіту становить $2,25 \text{ г/см}^3$, левейту – $2,37$, а вантгофіту – $2,69 \text{ г/см}^3$.

Серед водних сульфатів магнію в родовищах калійних солей Передкарпаття відомі епсоміт, гексагідрит і кізерит. Епсоміт звичайно трапляється у вигляді водяно-прозорих волокнистих агрегатів у прожилках потужністю 2–8 см у глинистій соленосній брекчії. Під час зберігання епсоміту за кімнатних умов відбувається його заміщення гексагідритом. Кізерит переважно міститься в каїнітовій, каїніт-лангбейнітовій і полімінеральних породах у кількості від часток відсотка до 10–33 %. Подекуди він утворює каїніт-кізеритову породу.

У соляних озерах і морських седиментаційних басейнах епсоміт випадає в осад після галіту за температури до $25 \text{ }^\circ\text{C}$, а за вищої температури і більшої концентрації калійно-магнієвих солей його змінює гексагідрит. Кізерит утворюється з епсоміту (гексагідриту) за температури понад $65 \text{ }^\circ\text{C}$ на стадіях пізнього діа- і катагенезу. За поверхневих умов епсоміт і гексагідрит нестійкі. Епсоміт частково втрачає воду і перетворюється в гексагідрит, іноді – у пентагідрит, тетрагідрит, а кізерит, навпаки, поглинаючи воду з атмосфери, перетворюється в гексагідрит, пентагідрит [20].

У досліджуваних покладах калійних солей трапляється шеніт у вигляді вкраплень, округлих включень, лінзочок і прожилків потужністю до 4–5 см. У ропі вилуговання калійно-магнієвих руд і в зоні гіпсоглинистої шапки іноді спостерігають водяно-прозорі кристали шеніту. На підставі аналізу літературних даних і експериментальних досліджень [33] з'ясовано, що з водних розчинів сульфатів калію й магнію шеніт випадає у тверду фазу за температури до $45 \text{ }^\circ\text{C}$. За $\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ він починає руйнуватися з утворенням леоніту. У разі нагрівання до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ леоніт [22] руйнується з утворенням, імовірно, дво-водної солі $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка за температури близько $150 \text{ }^\circ\text{C}$ переходить у лангбейніт і арканіт [22, 26].

У Зовнішній зоні Передкарпатського прогину поширені гіпсові й гіпсоангідритові породи. У покладах калійних солей міститься ангідрит, а в зоні їхнього звітрявання – гіпс. Більшість геологів вважає, що ангідрит утворюється в процесі дегідратації гіпсу за умов підвищення температури й тиску. Згідно з одержаними даними [39], з підвищенням температури гіпс спочатку перетворюється в басаніт (півгідрат кальцію), а потім в ангідрит. Крім температури, на дегідратацію гіпсу впливає тривалість нагрівання.

Серед вторинних мінералів у калійних солях трапляється сингеніт (калушит). З'ясовано, що в процесі осолонення седиментаційних басейнів сингеніт випадає в осад безпосередньо з водних розчинів за $23 \text{ }^\circ\text{C}$, а в асоціації з гергеїтом, арканітом, ангідритом – за температури від 40 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$. За умов підвищеної температури (до $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$) він нестійкий, втрачає кристалізаційну воду і руйнується. З продуктів його руйнування утворюються гергеїт і арканіт [34]. Домішок гергеїту й арканіту в покладах калійних солей Передкарпаття поки що не виявлено, хоча їхня наявність реальна.

Значне підвищення температури в досліджуваному районі, очевидно, було на стадії динамотермального метаморфізму під час насувів Складчастих Карпат на Внутрішню зону, а Внутрішньої зони – на Зовнішню зону Передкарпатського прогину.

Зазначимо, що за природних умов, з урахуванням чинника геологічного часу, дегідратація кристалогідратів відбувалася за температури, значно нижчої від температури, за якої проводили експериментальні дослідження в лабораторіях [26].

Визначення віку лангбейніту, каїніту та деяких інших мінералів [23, 40] підтвердило результати експериментальних досліджень, згідно з якими на стадіях діагенезу й катагенезу відбувалися широкомасштабні процеси перекристалізації та перетворення соляних мінералів, особливо кристалогідратів. Це привело до того, що сучасний мінеральний склад досліджуваних родовищ значно відрізняється від первинного мінерального складу солей, утворених у седиментаційних басейнах Передкарпатського прогину [26, 30].

У родовищах калійних солей Передкарпаття місцями трапляється карналіт у вигляді прожилків і лінзоподібних скупчень у зонах тектонічних розривних порушень. На думку Є. Повстена зі співавт. (1980, 1985), кристалізація карналіту в зонах розломів пов'язана з інфільтрацією висококонцентрованих маточних розчинів із вмісних глинистих соленосних товщ у розривні порушення. На наш погляд, це мало ймовірно. У соленосних глинах порові розчини перебувають у специфічному зв'язаному стані. Частково їх утримує замкнутість мікропорожнин, а також вандерваальсові міжмолекулярні сили. Ці розчини витискаються з порід під високим тиском (наприклад, із соленосних глин – під тиском 4 000–7 000 атм) і не можуть вільно мігрувати. Вони впливають лише на вторинні зміни калійно-магнієвих солей.

Очевидно, треба шукати інше джерело водних розчинів, з яких у зонах розривних порушень утворилися карналіт і мінерали, що асоціюють з ним. Зазначимо, що на геологічну будову родовищ калійних солей Передкарпаття впливала будова і геологічний розвиток Складчастих Карпат. Пласти солей зім'яті в складки, розбиті розломами на окремі блоки і кулісоподібно насунуті одні на одних. Ці деформаційні зміни відбулися під час насуву Берегової зони Карпат на Внутрішню зону Передкарпатського прогину. Це спричинило підвищення температури й тиску та дегідратизацію кристалогідратів. Виділена вода, мігруючи в ослаблених зонах, розчиняла солі й перетворювалась у висококонцентровані розчини, з яких кристалізувався карналіт і багато інших мінералів.

Отже, карналіт у зонах розривних порушень кристалізувався не з порових розчинів соленосних глин, а з ропи, що утворилася внаслідок виділення води з кристалогідратів під час термодинамометаморфізму покладів калійно-магнієвих солей [24].

Як уже зазначено, характерною особливістю калійних соляних порід Передкарпаття є наявність у них значної кількості глинистого матеріалу (10–20 %), який ускладнює технологію переробки калійно-магнієвих солей. У цьому зв'язку проводили дослідження його фазового складу й умов утворення. На підставі геологічної будови Передкарпатського прогину і суміжних територій можна припустити, що глинистий матеріал надходив у Передкарпатський солеродний басейн із флішової товщі Карпат.

Дослідженнями з'ясовано, що аргіліти флішу Карпат і глини підсоленосних відкладів представлені гідролюдою, монтморилонітом, хлоритом, змішаношаруватими утвореннями та домішками каолініту. У калійних соляних породах серед глинистих мінералів виявлено лише гідролюду і хлорит з домішкою змішаношаруватих утворень гідролюда–монтморилоніт. Зроблено висновок, що в процесі галогенезу відбулося трансформаційне перетворення теригенних монтморилоніту й каолініту під впливом високих концентрацій іонів калію і магнію в гідролюду і хлорит [13, 14].

Однак існувало припущення, що глинисті мінерали покладів калійних солей Передкарпаття, як і глинисті мінерали калійних руд регіону, мають аутигенне походження. Для з'ясування цього питання застосовано К-Аг метод визначення віку гідролюд [32]. Виявилось, що їхній вік становить 278–154 млн років, а це відповідає пермському–юрському періодам, тоді як вік міоценової епохи не перевищує 25 млн років. Зазначимо, що

радіологічні методи дають змогу визначити вік утворення мінералів, а не час їхнього неодноразового перевідкладання в седиментаційних басейнах. Причому зафіксовано, що вік гідрослюду у фракції < 0,001 мм коливається в межах 223–154 млн років (середнє – 189 млн років), а у фракції < 0,01 мм – 278–157 млн років (середнє – 214 млн років). Тобто, вік гідрослюду у тонкодисперсній фракції в середньому на 25 млн років молодший. Це пояснюють трансформаційним перетворенням монтморилоніту, який міститься головню в тонкодисперсній фракції, у гідрослюду шляхом фіксації йонів калію з морської води та ропи.

Отже, результати визначення віку гідрослюду калій-аргоновим методом доводять, що гідрослюди з міоценових калійних соляних відкладів Передкарпаття мають головню теригенне, а не аутигенне походження. Деяка частина гідрослюди утворилася в процесі галогенезу внаслідок трансформаційного перетворення монтморилоніту [13].

Ці дослідження засвідчують, що застосування радіологічних методів для визначення віку мінералів – це новий напрям у генетичній мінералогії та геохімії літогенезу [30].

Стосовно кристалохімічних особливостей гідрослюду зазначимо, що дискусійним є питання щодо наявності оксонію в гідрослюдах. Зокрема, В. Мельников та Ю. Мельник [46] на підставі детального аналізу й узагальнення літературних даних дійшли висновку, що сьогодні нема достатньо обґрунтованих і надійних доказів наявності оксонію в структурі шаруватих силікатів і, головне, нема особливої потреби припускати його наявність у цих структурах. Уводити оксоній у структуру гідрослюду у разі дефіциту калію й надлишку води вперше запропонував В. Соболев 1949 р. Пізніше дослідники під час обчислення кристалохімічних формул гідрослюду через дефіцит калію нерідко автоматично вводили у формулу оксоній, щоб загальний заряд міжпакетних йонів був близьким до одиниці. Проте існують різні способи компенсації дефіциту калію в гідрослюдах, зокрема, шляхом меншого ізоморфного заміщення Al^{3+} на Si^{4+} в тетраедрах, що веде до збільшення позитивного заряду в структурі та ліквідації нестачі його в міжпакетному просторі. Про реальність таких заміщень свідчить той факт, що в гідрослюдах завжди фіксують вміст алюмінію в тетраедричних позиціях, значно менший від однієї формульної одиниці [46].

За даними М. Слоніської зі співавт. (1978), у міжшарових позиціях тонкодисперсного мусковіту, не зайнятих калієм, міститься молекулярна вода, а не оксоній, і структурна формула одного з досліджених взірців така:



Зазначимо, що є також різні варіанти написання структурних формул глауконіту, сколіту й селадоніту. Ці кристалохімічні формули доцільно записувати так, як це наведено вище для гідромусковіту. Оскільки гідрослюди осадових порід містять шари монтморилоніту, що розбухають, то у змішаношаруватих утвореннях гідрослюда–монтморилоніт у міжпакетних позиціях наявні й молекули води, пов'язані з монтморилонітом [18].

Нема також єдиного підходу щодо написання структурних формул смектитів [31]. На наш погляд (П. Білоніжка, О. Матковський, 2010), молекулярна вода разом з обмінними катіонами Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} теж міститься у міжпакетному просторі смектитів.

Для пізнання процесів мінералоутворення в морських седиментаційних басейнах розглянуто деякі теоретичні питання. Зокрема, проаналізовано форми перебування хімічних елементів у морській воді залежно від будови їхніх електронних оболонок – положення у Періодичній системі. З'ясовано, що лужні й лужноземельні елементи, крім бе-

рилію, валентність яких +1, +2, перебувають у морській воді (та в інших природних водах) у формі простих іонів. Їхні потенціали іонізації не перевищують 28 еВ, а йонний потенціал – менше 2,7. Інші хімічні елементи, валентність яких +3 і вища, а сумарні значення потенціалів іонізації та йонний потенціал високі, утворюють комплексні аніони. Інертні гази, маючи завершену будову зовнішньої електронної оболонки, містяться в природних водах у формі нейтральних атомів.

Ці теоретичні положення можна використати для дослідження ще не вивчених у морській воді форм знаходження Zr, Te, Hf, Ta, Re, багатьох рідкісноземельних та інших рідкісних елементів, а також для уточнення форм існування скандію [27].

Результати геохімічних досліджень широко використовують у навчальному процесі. Зокрема, М. Сливко опублікував курс геохімії в трьох частинах [50, 51, 53], П. Білоніжка, О. Матковський – навчальний посібник з геохімії окремих елементів [35], Є. Сливко – текст лекцій з геохімії [47], а Б. Смирнов – посібник зі статистичних методів у геології [55], які застосовують, зокрема, у геохімії.

Серед інших питань геохімії значну увагу приділено питанням геохімічної термінології [25]. Важливість цих досліджень зумовлена тим, що в геохімії, мінералогії та інших галузях науки й виробництва нагромадилася велика кількість термінологічних найменувань, частина яких застаріла чи зайва, багато з них дослідники трактують по-різному.

1. Білоніжка П. М. Некоторые особенности геохимии лития в экзогенных условиях / П. М. Білоніжка // Материали комісії мінералогії та геохімії Карпато-Балканської асоціації. – 1961. – № 1. – С. 118–125.
2. Білоніжка П. М. О концентрации брома в каините из калийных месторождений Прикарпатья / П. М. Білоніжка // Минерал. сб. – 1964. – № 18, вып. 2. – С. 210–214.
3. Білоніжка П. М. О содержании, распределении и формах нахождения йода в калийных соляных отложениях Прикарпатья / П. М. Білоніжка // Минерал. сб. – 1965. – № 19, вып. 1. – С. 60–68.
4. Білоніжка П. М. Содержание брома в соляных минералах калийных отложений Прикарпатья / П. М. Білоніжка // Вопросы минералогии осадочных образований. – 1970. – Кн. 8. – С. 126–133.
5. Білоніжка П. М. Геохимия бора, брома и йода в калийных отложениях Прикарпатья : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук / П. М. Білоніжка. – Львов, 1972. – 22 с.
6. Білоніжка П. М. Распределение и формы нахождения брома в соленосных глинах калийных отложений Прикарпатья / П. М. Білоніжка // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1975. – Вып. 44. – С. 50–56.
7. Білоніжка П. М. Использование бром-хлорного коэффициента для выяснения генезиса соляных пород (на примере Предкарпатья) / П. М. Білоніжка // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1975. – Вып. 45. – С. 55–62.
8. Білоніжка П. М. К геохимии брома в калийных соляных отложениях Предкарпатья / П. М. Білоніжка // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1978. – Вып. 50. – С. 42–46.

9. Білоніжка П. М. О поведенні бора в процесі галогенезу / П. М. Білоніжка // Геологія і геохімія неметалічних корисних копалин. – Київ : Наук. думка, 1982. – С. 26–32.
10. Білоніжка П. М. Розподіл і форми знаходження йода в міоценових галогенних відкладах Передкарпаття / П. М. Білоніжка // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1985. – Вип. 65. – С. 80–85.
11. Білоніжка П. М. Поведення йода в процесі галогенезу / П. М. Білоніжка // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1987. – Вип. 68. – С. 88–94.
12. Білоніжка П. М. О геохімічних критеріях пошуку калійних солей / П. М. Білоніжка // Теорія і практика геохімічних пошуку в сучасних умовах : тез. докл. 4 Всесоюз. совещ. – М. : ИМГРЭ, 1988. – Вип. 4. – С. 7–8.
13. Білоніжка П. М. Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу / П. М. Білоніжка // Мінерал. зб. – 1992. – № 45, вип. 2. – С. 51–56.
14. Білоніжка П. М. Глинисті мінерали як індикатори геологічної обстановки соленонакоплення в Передкарпатському прогибі / П. М. Білоніжка // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1992. – № 1 (78). – С. 95–102.
15. Білоніжка П. М. Поведінка бромиду і йодиду в процесі хімічного збагачення Передкарпатських калійних солей / П. М. Білоніжка // Проблеми геологічної науки та освіти в Україні : матеріали наук. конф., присвяченої 50-річчю геол. ф-ту Львів. нац. ун-ту імені Івана Франка. – Львів, 1995. – С. 163–164.
16. Білоніжка П. М. Про походження калійно-магнієвих солей Передкарпаття / П. М. Білоніжка // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 3–4. – С. 91–97.
17. Білоніжка П. М. Природа ізоморфних заміщень у силікатах (до 90-річчя від дня народження В. С. Соболева) / П. М. Білоніжка // Мінерал. журн. – 1998. – № 6. – С. 31–37.
18. Білоніжка П. М. Природа міжшарової води в гідрослюдах / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2001. – № 51, вип. 1. – С. 142–148.
19. Білоніжка П. М. Фазові перетворення калію в процесі нагрівання та їхнє геологічне значення / П. М. Білоніжка // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2001. – Вип. 15. – С. 77–82.
20. Білоніжка П. М. Водні сульфати магнію та продукти їхнього перетворення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 51, вип. 2. – С. 95–101.
21. Білоніжка П. М. Перетворення астраханіту в умовах підвищених температур / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 1. – С. 157–162.
22. Білоніжка П. М. Леоніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2003. – № 53, вип. 1–2. – С. 117–121.
23. Білоніжка П. М. Дослідження генезису мінералів галогенних відкладів Передкарпаття калій-аргоновим методом / П. М. Білоніжка // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2006. – Т. 3. – С. 17–20.
24. Білоніжка П. М. Вплив постседиментаційних процесів на формування карналіту в галогенних відкладах Передкарпаття / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 87–92.
25. Білоніжка П. М. Деякі аспекти геохімічної термінології / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 120–124.

26. Білоніжка П. Постмедиментаційні перетворення кристалогідратів у покладах калійних солей Передкарпаття (за даними експериментальних досліджень) / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 2. – С. 103–109.
27. Білоніжка П. Володимир Соболев про ізоморфізм особливого роду і стан його вивчення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2008. – № 58, вип. 1–2. – С. 19–24.
28. Білоніжка П. Залежність форм знаходження хімічних елементів у морській воді від їхнього положення в Періодичній системі / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2008. – № 58, вип. 1–2. – С. 113–118.
29. Білоніжка П. Йод у підземних водах нафтоносних басейнів як показник органічного походження нафти / П. Білоніжка // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2009. – Вип. 23. – С. 121–125.
30. Билонижка П. М. Определение возраста минералов радиологическими методами как направление в генетической минералогии / П. М. Билонижка // Современная минералогия: от теории к практике : материалы 11 съезда РМО. – СПб., 2010. – С. 22–24.
31. Білоніжка П. М. Деякі аспекти термінології і кристалохімії тонкодисперсних шаруватих силікатів / П. М. Білоніжка // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 10. – С. 15–19.
32. Билонижка П. М. О происхождении гидрослюд из соленосных отложений Предкарпатского прогиба по данным определения их абсолютного возраста / П. М. Билонижка, В. А. Костин // Геология и геохимия соленосных формаций Украины : [Сб. науч. статей]. – Киев : Наук. думка, 1977. – С. 53–65.
33. Білоніжка П. Шеніт із галогенних відкладів Передкарпаття і його перетворення в процесі нагрівання / П. Білоніжка, І. Манчур // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 224–229.
34. Білоніжка П. Сингеніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення / П. Білоніжка, І. Манчур // Мінерал. зб. – 2006. – № 56, вип. 1–2. – С. 142–147.
35. Билонижка П. М. Геохимия элементов главных подгрупп I–III группы Периодической системы Д. И. Менделеева : [Учеб. пособие] / П. М. Билонижка, О. И. Матковский. – Львов, 1984. – 80 с.
36. Билонижка П. М. Распределение и формы нахождения бора в соленосных глинах Предкарпатья / П. М. Билонижка, Е. П. Сливко // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1978. – Вып. 51. – С. 37–45.
37. Билонижка П. М. Бор в минералах соленосных отложений / П. М. Билонижка, Е. П. Сливко // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1981. – Вып. 56. – С. 63–70.
38. Білоніжка П. Ізотопний склад сірки калійно-магнієвих солей Передкарпаття та його генетичне значення / П. Білоніжка, А. Вуйтович, Т. Перит // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 209–213.
39. Білоніжка П. Фізико-хімічні умови дегідратації гіпсу (за даними експериментальних досліджень) / П. Білоніжка, І. Манчур, М. Яцишин // Мінерал. зб. – 2005. – № 55, вип. 1–2. – С. 156–162.
40. Вуйтович А. Каїніт та лангбейніт Передкарпаття: радіометричне датування та умови утворення / А. Вуйтович, С. Гринів, П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 111–118.

41. Габинет М. П. Процессы окремнения пород менилитовой серии Восточных Карпат / М. П. Габинет // *Материалы Комиссии минералогии и геохимии Карпато-Балканской ассоциации.* – 1961. – № 1. – С. 97–102.
42. Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка (1945–2010) : [Довідково-інформаційне видання] / [П. Білоніжка, О. Матковський, М. Павлунь, Є. Сливко]. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2010. – 520 с.
43. Лазаренко Е. К. Вопросы генезиса серных месторождений в связи с изучением изотопного состава серы и углерода. Ч. 1 / Е. К. Лазаренко, Г. П. Мамчур // *Минерал. сб.* – 1968. – № 22, вып. 3. – С. 219–227.
44. Лазаренко Е. К. Вопросы генезиса серных месторождений в связи с изучением изотопного состава серы и углерода. Ч. 2 / Е. К. Лазаренко, Г. П. Мамчур // *Минерал. сб.* – 1968. – № 22, вып. 4. – С. 339–353.
45. Ляхович В. В. Акцессорные минералы – основные концентраторы редких элементов / В. В. Ляхович, О. И. Матковский // *Минерал. сб.* – 1969. – № 23, вып. 1. – С. 33–37.
46. Мельников В. С. Проблемы оксония в минералогии / В. С. Мельников, Ю. М. Мельник // *Минерал. сб.* – 1969. – № 23, вып. 3. – С. 235–250.
47. Сливко Є. М. Загальна геохімія : Текст лекцій / Є. М. Сливко. – Львів, 2005. – 162 с.
48. Сливко М. М. Принципы составления геохимического справочника Карпато-Балканской горной системы и схема ее геохимического описания / М. М. Сливко // *Материалы Комиссии минералогии и геохимии Карпато-Балканской ассоциации.* – 1961. – № 1. – С. 212–218.
49. Сливко М. М. О сущности понятия “изоморфизм” и изоморфных замещениях химических элементов / М. М. Сливко // *Минерал. сб.* – 1965. – № 19, вып. 4. – С. 555–560.
50. Сливко М. М. Хімічний склад земної кори : Лекції з курсу “Геохімія” / М. М. Сливко. – Львів, 1965. – 110 с.
51. Сливко М. М. Вступні лекції до курсу “Геохімія” / М. М. Сливко. – Львів, 1966. – 138 с.
52. Сливко М. М. О взаимосвязи между периодической системой Д. И. Менделеева и изоморфизмом / М. М. Сливко // *Минерал. сб.* – 1969. – № 23, вып. 1. – С. 27–31.
53. Сливко М. М. Міграція хімічних елементів у земній корі : Конспект лекцій / М. М. Сливко. – Львів, 1975. – 99 с.
54. Смирнов Б. И. Геохимическая характеристика бурых углей Закарпатья / Б. И. Смирнов // *Вестн. Львов. ун-та. Сер. геол.* – 1972. – Вып. 5. – С. 48–55.
55. Смирнов Б. И. Статистические методы в геологии. Ч. 1, 2 / Б. И. Смирнов. – Львов, 1975; 1977.
56. Смирнов Б. И. О возможности использования факторного анализа при исследовании характера примесей в сфалерите / Б. И. Смирнов, В. П. Жихарева // *Минерал. сб.* – 1975. – № 29, вып. 4. – С. 64–67.
57. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов / В. С. Соболев. – Львов, 1949. – 331 с.
58. Соболев В. С. Физико-химическая трактовка изоморфизма. Ч. 1 / В. С. Соболев, О. С. Соболева // *Наук. зап. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 1948. – № 9, вип. 1. – С. 5–18.
59. Соболев В. С. Физико-химическая трактовка изоморфизма. Ч. 2 / В. С. Соболев, О. С. Соболева // *Наук. зап. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 1949. – № 13, вип. 2. – С. 35–49.

60. Сребродольский Б. И. Некоторые вопросы геохимии стронция и бария в продуктивной толще серных месторождений Прикарпатья / Б. И. Сребродольский // Минерал. сб. – 1965. – № 19, вып. 4. – С. 513–519.
61. Чеджемов Г. Х. Интегральный метод определений радиогенного аргона в минералах с помощью масс-спектрометра / Г. Х. Чеджемов // Минерал. сб. – 1964. – № 18, вып. 2. – С. 157–164.
62. Чеджемов Г. Х. О возможных критериях отличия радиогенного аргона от аргона, захваченного при кристаллизации минералов / Г. Х. Чеджемов // Минерал. сб. – 1968. – № 22, вып. 1. – С. 22–30.
63. Чеджемов Г. Х. Интегральный масс-спектрометрический метод определения радиогенного аргона в породах и минералах для геохимических целей : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук / Г. Х. Чеджемов. – Львов, 1968. – 24 с.
64. Янчук Э. А. О рентгеноспектральном исследовании валентного состояния марганца в минералах / Э. А. Янчук // Минерал. сб. – 1968. – № 22, вып. 4. – С. 394–396.
65. Янчук Э. А. Валентное состояние марганца в некоторых его природных окислах и гидроокислах (криptomелан, голландит, коронадит) / Э. А. Янчук // Минерал. сб. – 1973. – № 27, вып. 1. – С. 26–38.
66. Янчук Э. А. Исследование валентного состояния марганца в природных окислах и гидроокислах : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук / Э. А. Янчук. – Львов, 1973. – 18 с.
67. Янчук Э. А. Об изоморфизме кальций-марганцевых карбонатов / Э. А. Янчук, В. С. Ляшенко, С. Л. Балабаева // Минерал. журн. – 1991. – Т. 13, № 2. – С. 29–36.

GEOCHEMICAL RESEARCHES IN LVIV UNIVERSITY

P. Bilonizhka

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskiy St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The basic results of geochemical researches which were conducted in the Geology Department of Ivan Franko National University of Lviv are analysed (1948–2010). Basic attention is spared to crystallochemistry of minerals, geochemistry of rare and trace elements, geochemistry of carbon and sulphur stable isotopes, to determination of rocks and minerals age by K-Ar method, to the geochemical conditions of formation and postsedimentary transformation of Pre-Carpathians potassium salt deposits, and also to some other aspects of theoretical and applied geochemistry.

Key words: geochemical researches, crystallochemistry, rare and trace elements, isotopes of carbon and sulphur, valency state of manganese, K-Ar method, potassium salts, crystallohydrates, Pre-Carpathians region, Lviv University.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВО ЛЬВОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**П. Билонижка**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Проанализировано основные результаты геохимических исследований, которые проводились на геологическом факультете Львовского национального университета имени Ивана Франко (1948–2010). Основное внимание уделено кристаллохимии минералов, геохимии редких и рассеянных элементов, геохимии стабильных изотопов углерода и серы, определению возраста горных пород и минералов калий-аргоновым методом, геохимическим условиям образования и постседиментационного преобразования отложений калийных солей Предкарпатья, а также некоторым другим аспектам теоретической и прикладной геохимии.

Ключевые слова: геохимические исследования, кристаллохимия, редкие и рассеянные элементы, изотопы углерода и серы, валентное состояние марганца, калий-аргоновый метод, калийные соли, кристаллогидраты, Предкарпатье, Львовский университет.

Стаття надійшла до редколегії 05.09.2011
Прийнята до друку 09.11.2011