

УДК 549.261.01(477)

**Н. Т. БЛИК¹, Ю. С. МАКОВСЬКИЙ¹, І. В. ПОБЕРЕЖСЬКА¹, В. Б. СТЕПАНОВ¹,
В. Р. ТИМОЩУК², Т. Г. ШЕВЧЕНКО³, І. Г. ЯЦЕНКО¹**

¹Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, вул. ім. М. Грушевського, 4, Львів, Україна, 79005, kukuh@ukr.net

²Карпатське відділення Інституту геофізики ім. С. І. Субботіна НАН України, вул. Наукова, 3-Б, Львів, Україна, 79060, geomod@i.ua

³Чернівецька комплексна гідрогеологічна партія ДП “Західукргеологія” НАК “Надра України” tshev1953@ukr.net

ЗНАХІДКИ СИЛІЦИДІВ ЗАЛІЗА В УКРАЇНІ. КОСМОГЕННЕ ЧИ ТЕЛУРИЧНЕ ПОХОДЖЕННЯ?

У роботі наведено дані вивчення екзотичних утворень, складених силіцидами заліза або таких, що вміщують феросиліциди. **Мета.** На основі детального дослідження хімічного і мінерального складу встановити природу та умови утворення силіцидів заліза, знайдених на території України. **Методика.** Проведені морфологічні, мінералогічні, дослідження; мікрозондовий та рентгеноструктурний аналіз. На основі вивчення літературних даних здійснено порівняння з відомими у світі знахідками силіцидів заліза. **Результати.** За результатами досліджень встановлено три типи виявлених сполук заліза з силіцієм. Перший представлений великими уламками (максимальна встановлена вага 5934 г) з частково оплавленою поверхнею. Характерний сталий склад та кристалічна структура, що відповідає мінералу зюситу (suessite $(\text{Fe,Ni})_3\text{Si}$). Основна маса уламків із зюситу містить кубічні мікрокристали карбіду титану (TiC). Другий тип представлений дрібними оплавленими частками, іноді сферичної форми, містить дві фази розпаду твердого розчину феросиліцію. Розмір часток до 3 мм. Третій тип є мікрровключеннями силіцидів заліза сферичної форми у корундах мантійного типу. Корунди цього типу уперше виявлено в алмазоносних туфізитових комплексах Західного Уралу, корунди мантійного походження – на чотирьох об'єктах в Україні (два об'єкти з встановленою алмазоносністю). Мінерал містить дуже специфічний комплекс сингенетичних включень: силіцид заліза, самородне залізо, ітерметалічні сплави та оксидні фази системи Zr-Ti-Al-Fe-Sc-TR . **Наукова новизна.** За комплексом геологічних, мінералогічних та геохімічних ознак перший тип можна зарахувати до речовин космогенного походження, другий та третій є продуктом телуричного походження. Отже, уперше зроблено спробу типізації знахідок силіцидів заліза на Україні. Незалежно від природи силіцидів заліза (космогенне чи телуричне) їхнє формування пов'язане з різковідновними умовами формування, характерними для глибинних частин планет земного типу. **Практична значущість.** Вивчення часток, складених силіцидами заліза, а також іншими безкисневими сполуками та мінералами (силіциди, карбіди, самородні метали та ітерметалічні сплави), може мати неоціненне значення для уявлень про речовинний склад глибинних сфер планет, зокрема Землі. Наявність у породах феросиліцидів земного походження, особливо в присутності інших компонентів, експлозивної асоціації, тобто безкисневих мінералів і сполук (силіциди, карбіди, самородні метали та ітерметалічні сплави, високобаричні мінерали, мінерали-супутники алмазу) можна ефективно використовувати як індикаторну ознаку під час пошуків та прогнозування корисних копалин, пов'язаних з мантійними флюїдизаційно-експлозивними процесами. Це насамперед прояви алмазоносності, кольорових та благородних металів, рідкісно-земельних елементів.

Ключові слова: феросиліциди, карбід титану, метеорит, зюсит, гупейт, невпорядкована структура, вуглецево-водневе середовище, сферули, самородні метали.

Вступ

У світовій літературі дані про знахідки феросиліцидів доволі спорадичні. Це рідкісні утворення, походження яких або може бути пов'язане з асоціацією глибинних високобаричних мінералів, або мати космічне походження. Різновиди феросиліцидів згідно з даними www.mindat.org наведено у табл. 1.

Частинки силіцидів заліза відшукав Є. Г. Лазаренко зі співавторами у полтавських відкладах Приазовського регіону [Лазаренко Е. К. и др., 1980]. Частина зерен представлена сферичними

агрегатами – сферулами, трапляються дендрити і призми. За цими даними зерна силіцидів заліза з Приазов'я складаються з фаз розпаду твердого розчину в різних співвідношеннях – феросиліциду і феродисиліциду. У. І. Феношина зі співавторами [Феношина У. И. и др., 1989] виділила в алмазоносних відкладах Білокоровицької структури окремо феросиліцид та феродисиліцид. Ці мінерали виявлено тут у асоціації з алмазом, мінералами-супутниками алмазу (піроп, пікроїльменіт, хромшпінеліди), муасанітом, золотом, металевими сплавами системи Cu-Zn .

Таблиця 1

Відомі безкисневі сполуки силіцію із залізом

Table 1

Known oxygen-free compound of iron and silicon

Назва мінералу	Хімічна формула
Suessite	(Fe,Ni) ₃ Si
Mavlyanovite	Mn ₅ Si ₃
UM2001-18-Si:CuPtSn	(Cu,Pt) ₄ Si
Perryite	(Ni,Fe) ₅ (Si,P) ₂
Fersilicite	FeSi
Naquite	FeSi
Ferdasilicite	FeSi ₂
Linzhiite	FeSi ₂
Luobusaite	Fe _{0.84} Si ₂
Gupciite	Fe ₃ Si
Hapkeite	Fe ₂ Si
Xifengite	Fe ₅ Si ₃

Останнім часом ситуація зі знахідками силіцидів заліза дещо змінилася, оскільки у флюїдизатно-експлозивних утвореннях різного типу почали знаходити в значній кількості частки самородних металів та їхні сплави (інтерметалічні сполуки?) разом з іншими безкисневими сполуками [Чайковський І. І., 2012; Рыбальченко А. Я. и др., 2011; Маршинцев В. К., 1990; Панова Е. Г. и др., 2011], зокрема феросиліцидами. Найбільше вивчені з цього погляду кімберліт-лампроїтові вибухові структури, що є одним з різновидів флюїдизатно-експлозивних утворень. Менше досліджено “криптовулканічні” структури туфізитового типу. З літератури вони відомі також як туфізити, флюїдоліти або ін’єкційно-пірокластичні, флюїдно-болотні утворення. Знахідки феросиліцію описано у крипто- і вулканічних структурах Східноєвропейської платформи поряд із самородними металами, муасанітом, самородним силіцієм та силікатними сферулами [Панова Е. Г. и др., 2011]. І. Чайковський дослідив сингенні включення феросиліцію з домішками нікелю у корундах глибинного (мантіяного) типу, що містяться у алмазоносних комплексах порід туфізитового типу [Чайковський І. І., 2012]. Визнані дослідження китайських вчених. Уперше вони достеменно діагностували карбід вольфраму в алмазоносних хромітах офіолітової асоціації «Luobusha» на Тибетському плато. Окрім кусонгіту, китайські дослідники визначили силіцид заліза та цілу низку самородних металів (Si, Fe, Zn, Pb, Al, Cr, Ni, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, W, Cu, Ti), інтерметалевих сплавів та безкисневих сполук (Fe-Si, Fe-Ti-Si, Ni-Fe-Cr, Ni-C, Fe-C, Cr-C, Ti-C, W-C, SiC, Fe-Co, Al-Fe-La, W-C, Fe-Mn, Au-Ag, Ag-Sn, Ti-W, Cu-Zn, Si-Ca, Ti-N, Fe-Si, Si-Ca-Cu, Ni-Fe-Ir, Rt-Fe, Pt-Fe-Pd, Fe-Ru). Відомі також знахідки феросиліцію у кімберлітах Якутської алмазоносної провінції [Маршинцев В. К., 1990].

У першій частині статті викладено результати дослідження феросиліцидів земного походження,

виявлених в Україні; в другій – автори описали знайдений силіцид заліза космогенного (?) походження.

Мета

Колектив авторів поставив такі завдання: а) дослідити речовинний склад рідкісних знахідок екзотичних сполук заліза та кремнію (феросиліцидів) з території України з використанням сучасних інструментальних методів; б) підсумувати відомі дані з літературних джерел щодо знахідок феросиліцидів у світі та в Україні зокрема; в) спробувати виявити дискримінаційні ознаки, за якими можна встановити первинну природу досліджуваної речовини – космогенну чи телуричну.

Методика

Морфологію, внутрішню будову і хімічний склад зразків досліджено за допомогою сканувального електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02. Твердість мінералу визначали на мікротвердометрі ПМТ-3, відкаліброваному по галіту (NaCl), навантаження на індентор становило 100 г. Аналіз внутрішньої структури виконували на дифрактометрі ДРОН – 3.

Результати аналізу знахідок феросиліцидів телуричного походження

Автори статті окремі частинки феросиліцидів знайшли під час вивчення мінералогії відкладів алмазоносних та потенційно алмазоносних структур і ділянок на території України – у східному борті Білорічицької структури, на Шепетівській площі (Путринський і Славутський прояви), на ділянці Хирів–Доброміль. Частинки силіциду заліза виявлено в асоціації з групою високопараметричних мінералів мантіяного походження: високобаричними мінералами (алмаз, коєсит, кіаніт – в іноземній літературі *UHP minerals*), карбідами (муасаніт, когеніт, кусонгіт), самородними металами (Zn, Sn, As, Sb, Fe, Pb, Cu, Ni, Cr, Ag), їхніми інтерметалічними сплавами, силікатними та металевими сферулами та шлакоподібними частками (гіалокласти), що складаються зі скла з високим вмістом титану або кальцію [Бекеша С., Яценко І., 2011; Бекеша С. та ін., 2011; Яценко І. Г. и др., 2013].

Досліджено поодинокі зерна, складені силіцидами заліза, з алювіальних відкладів поблизу Казавчинської ультраосновної інтрузії (Гайворонський район) та алмазоносних відкладів східного борту Білорічицької структури. За мікроструктурними особливостями феросплав аналогічний до сплавів металів з обмеженою розчинністю у твердому стані – доєвтектичних чи заєвтектичних розплавів (рис. 1, а, б, в). Мікронзондовий аналіз засвідчив, що всі досліджені фази мають різний склад (див. табл. 2).

Таблиця 2

Склад силіцидів заліза телуричного походження

Table 2

Composition of iron silicides of telluric origin

№	Номер проби	Si	Fe	Mn	Ti	Cr	V	Сума
1	ВГ-1/1	16,07	73,7	0,48		0,48		90,73
		24,89	63,01					87,9
2	1409/3	27,65	71,66					99,31
		47,87	42,13					90
3	Я-123-1	18,65	63,3	1,68	5,49	2,74	1,05	92,86

Примітки: 1 – частинка із двофазового сплаву феросиліцію, с. Казавчин (рис. 1, а, б); 2 – частинка із двофазового сплаву феросиліцію, східний борт Білорівницької структури (рис. 1, в); 3 – зерно корунду мантійного типу з сингенетичними включеннями феросиліцію та металевих фаз (Zr, Ti, Sc, Mg, Ca, Al, Si) с. Тарнава, Добромільський р-н (рис. 1, г, д).

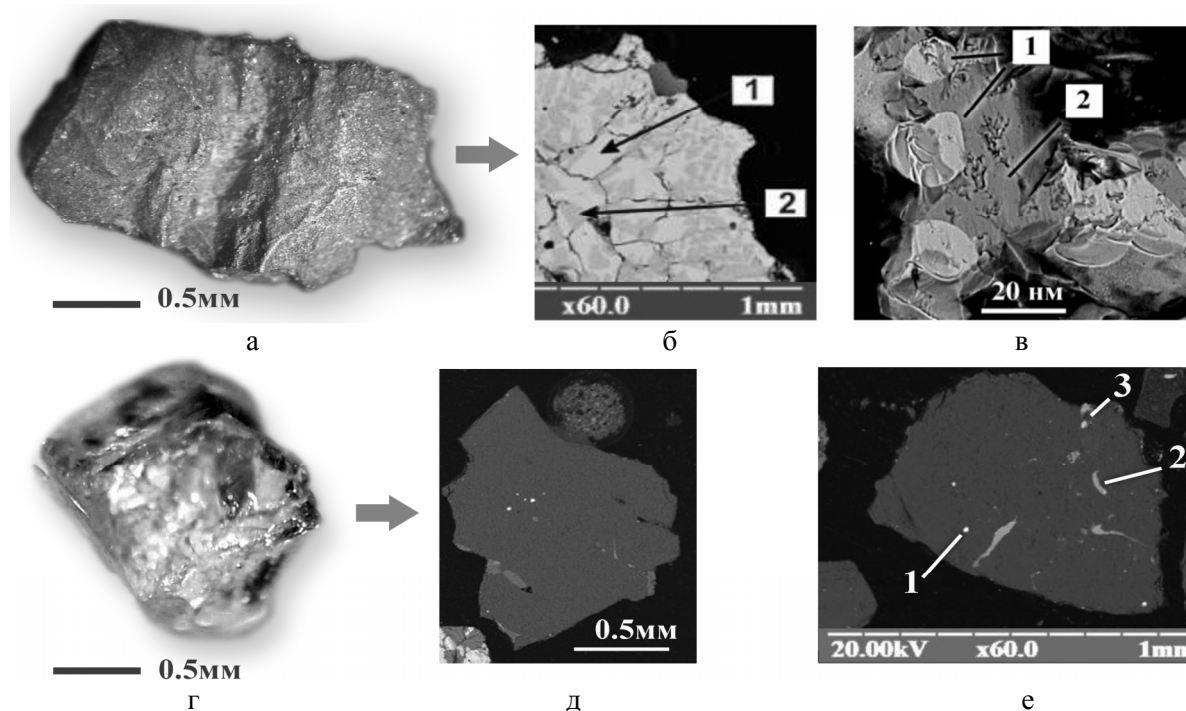


Рис. 1. Морфологія та мікроструктура частинок, що містять феросиліцій:

а – плоске зерно феросиліцію з оплавленою поверхнею, с. Казавчин, Кіровоградська обл.); б – те саме, поперечний перетин (BSE-зображення); в – мікроструктура заевтектичного сплаву феросиліцію, східний борт Білорівницької структури; г – зерно корунду мантійного типу, с. Путринці, Шепетівська площа; д – те саме, поперечний перетин (BSE-зображення); е – поперечний перетин зерна корунду мантійного типу (BSE-зображення): 1 – феросиліцій, 2 – оксидна фаза (TiO_2), 3 – металева фаза (Zr, Ti, Sc, Mg, Ca, Al, Si), с. Тарнава, Добромільський р-н

Fig. 1. Morphology and microstructure of the particles comprising ferrosilicon

Мікрозерна силіциду заліза (Fe – 68,65, Si – 14,05 %) виявлено у специфічних частках, що складаються із самородного свинцю та мікрозерен вуглецю (проба А-529, правий берег р. Горинь, м. Славути). Специфічний тип знаходження феросиліцію відшукано у пробах з Путринського прояву флюїдизаційно-експлозивної діяльності та у с. Тарнава Добромільського району, пов'язаний з корундами мантійного типу. Феросиліцій тут виявлено у вигляді сингенетичних включень поряд з включеннями аморфної оксидної та металевих фаз твердого розчину системи Zr-Ti-Al-Fe-Sc-TR (рис. 1, г, д, е).

Результати геохімічних та мінералогічних досліджень зразка космогенного (?) походження

Уламок невідомого походження знайдено у жовтні 2013 р. під час проходження приватної криниці (західна околиця м. Чернівці, Україна, координати пункту знахідки: $48^{\circ}17,4'$ п.ш.; $25^{\circ}52'$ с.д.), на глибині приблизно 16,0 м від поверхні, (абсолютна відмітка залягання уламка ~ 334,0 м Б.С.), в аргілітоподібних щільних сірих глинах дашавської світи міоцену (N_1ds). Розміри знайденого уламка $16 \times 12 \times 8$ см, його маса становить 5934 г; поверхня уламка подекуди має вигляд оплавленої (вірогідно, наслідок термічного впливу) (рис. 2).



Рис. 2. Зовнішній вигляд зразка: а – сторона зразка з елементами кристалічної огранки та штриховки; б – оплавлена частина зразка (зворотний бік)

Fig. 2. Photograph of found sample

Аналізували зразок – фрагмент уламка – розмірами 2×2×5 см і масою 72,06 г. Колір – сірувато-білий з жовтуватим бронзовим відтінком та мінливістю (зі слабким голубувато-зеленкуватим відтінком). На поверхні видно штриховку (рис. 2, а). Макроскопічно має вигляд мономінерального агрегату. Магнітний.

Мікроскопічні дослідження показали, що зразок є агрегатом трьох фаз (мінералів) (рис. 3). Хімічний склад першого, який є матрицею (> 90 %), за результатами мікросондового аналізу (табл. 3), є силіцидом заліза: $(\text{Fe}_{3,04}\text{Mn}_{0,03}\text{Cr}_{0,01})_{3,08}(\text{Si}_{0,9}\text{Ti}_{0,02}\text{V}_{0,01})_{0,93}$; $(\text{Fe}_{2,94}\text{Mn}_{0,03}\text{Cr}_{0,01})_{2,98}(\text{Si}_{1,01}\text{Ti}_{0,01}\text{V}_{0,01})_{1,03}$.

Основними компонентами, що входять до складу силіциду заліза, є Fe^{2+} і Si , другорядними – Cr^{2+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , V^{3+} . Ni відсутній в першій пробі, у

другій його вміст 0,01 ваг. %. У середовищі, в якому він сформований, цілком ймовірно, що хром двовалентний, а не тривалентний [Keil K. et al., 1982]. Загалом для зразка характерна некогерентна геохімічна асоціація, в якій наявні сидеро-, літо- та халькофільні елементи.

Під час порівняння хімічних аналізів феро-силіцидів (табл. 3) розбіжностей у вмістах Si у всіх чотирьох випадках не виявлено.

Вміст Fe^{2+} також коливається майже в однакових межах (рис. 4). Наявні розбіжності у вмісті Ni . Середній вміст його в гупеїті становить 0,56 ваг. %, в зюситі 2,5 – ваг. %, в нашому зразку – 0,005 ваг. %, у силіциді заліза [Лукин О. Ю., 1994] взагалі відсутній. Дещо нижчий вміст Cr^{2+} , порівняно з трьома іншими зразками, виявлено в зюситі (табл. 4).

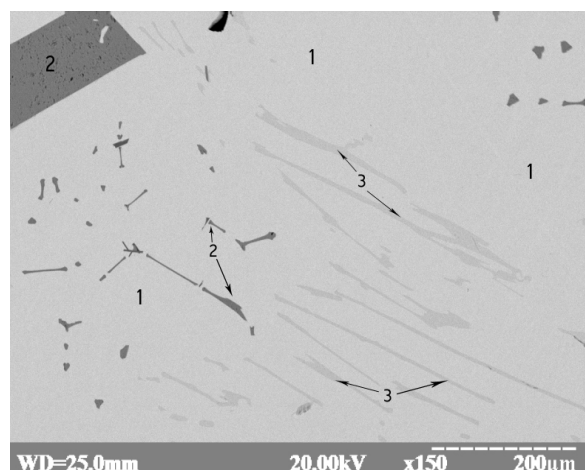
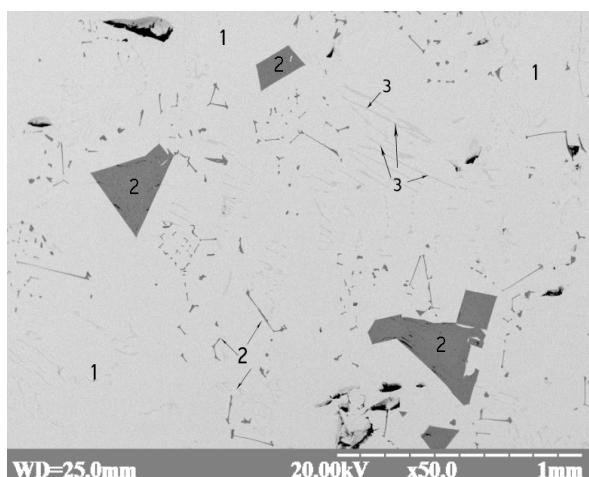


Рис. 3. Співвідношення фаз (мінералів) у досліджуваному зразку:

1 – світло-сіра фаза (матриця) – Fe_3Si ; 2 – чорні виділення (прямокутні, трапецієподібні, голчасті, ізометричні) – TiC ; 3 – темно-сірі – невідома фаза. BSE зображення під растровим електронним мікроскопом

Fig. 3. Phase and mineral structure of studied sample

Таблиця 3

**Хімічний склад та формульні коефіцієнти силіциду заліза
за результатами мікрзондового аналізу**

Table 3

**Chemical composition and formula coefficients of iron silicides
on the results of microprobe analysis**

№	Si	Fe	Ni	Cr	V	Mn	Ti	Σ
1	12,69	85,57	0	0,29	0,2	0,82	0,43	100
2	14,27	82,87	0,01	0,35	0,27	0,73	0,27	98,77
Формульні коефіцієнти								
1	0,9	3,04	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	
2	1,01	2,94	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	

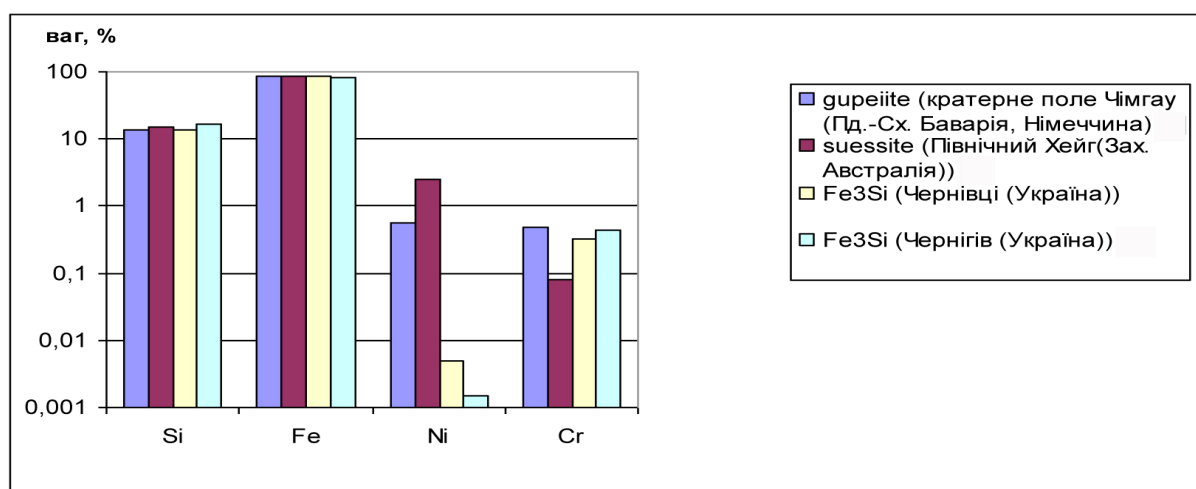


Рис. 4. Гістограма порівняння хімічного складу силіцидів заліза
Fig. 4. Histogram showing comparison of iron silicide compositions

Таблиця 4

Порівняльна таблиця хімічного складу феросиліцидів

Table 4

The comparison of ferrosilicide chemical compositions

Bar%	Кратерне поле Чімгау, Пд.-Сх. Баварія, Німеччина [Ernstson K. et al., 2013]						Північний Хейг, Зах. Австралія [Keil K. et al., 1982]			Чернівці (Україна)		Чернівів, Україна [Лукин А. Е., Новгородова М. И., 1994]		
	Gupeiite						Suessite			Fe ₃ Si		Fe ₃ Si		
	1	2	3	4	5	6	Низ. Ni	Вис. Ni	Сер. Ni	1	2	1	2	3
Si	14,8	14,4	11,78	14,8	12,9	13,6	15,3	13,7	14,7	12,6	14,2	16,	16,97	16,9
Fe	83,6	83,3	87,59	83,2	86,0	86	84,7	83,1	84,2	85,5	82,8	81,7	87,05	82,1
Ni	0,53	0,53	0,4	1,02	0,48	0,45	1,6	4,5	2,5	0	0,01			
Cr	0,57	0,59	0,45	0,45	0,46	0,37	0,1	0,04	0,08	0,29	0,35	0,46	0,45	0,43
Co							0,21	0,27	0,23					
V										0,2	0,27			
Mn										0,82	0,73			
Ti										0,43	0,27			0,02
P							0,06	0,17	0,1					
Σ	99,54	98,84	100,22	99,6	99,93	100,5	101,97	101,78	101,81	100	98,77	99	104,47	99,63

Середнє значення його твердості $H_{\text{ср.}} = 495 \text{ кг/мм}^2$, за шкалою Мооса, дорівнює 5,55 (20 замірів). Густина – $7,2 \text{ г/см}^3$.

Результати рентгенометричного аналізу зразка: 2,83 (1); 1,998 (10); 1,412 (1); 1,16 (3) (Fe, Ка-випромінювання) наведено у табл. 5.

Порівнюючи рентгенометричні характеристики феросиліцидів (табл. 5), бачимо, що три міжплощинні віддалі нашого зразка аналогічні зуситу з Північного Хейгу (Західна Австралія) та синтетичному Fe_3Si (виготовлений методом гарячого пресування чистого заліза та Si в стехіометричних пропорціях) [Keil K. et al., 1982], на відміну від інтерметаліду Fe_3Si (BiF_3 -типу) [Barthelmy D.], де є шість таких ліній. Розрахований розмір елементарної комірки $a = 2,840$ [Пущаровский Д. Ю., 2000].

Отже, за рентгеноструктурними даними наш феросиліцид не є інтерметалідом, хоча за складом дуже близький, проте є твердим розчином у системі Fe_3Si . Крім того, синтетичний Fe_3Si [Keil K. et al., 1982] також дає рентгенограму, ідентичну зуситу з трьома слабкими лініями. З огляду на це, ймовірно, що особливі умови утворення природних та синтетичних фаз зумовлюють наявність такої рентгенометричної картини.

В основній масі дослідженого мінералу (матриці) наявні включення темного кольору (див. рис. 3), розмаїті за формою (прямокутні, трапецієподібні, голчасті, ізометричні та неправильної форми); їхній розмір становить 0,01–0,5 мм. За результатами мікрозондового аналізу (табл. 6) – це карбід титану $(\text{Ti}_{0,98}\text{V}_{0,05})_{1,03}\text{C}_{0,96}$.

Таблиця 5

Порівняльна таблиця рентгенометричних характеристик феросиліцидів

Table 5

The comparison of ferrosilicide radiometric characteristics

suessite		Fe_3Si		Fe_3Si		Fe_3Si		Fe_3Si Чернівці			
Пн. Хейг		Інтерметалід		Синтетичний		Чернівці		Внутрішня зона		Зовнішня зона	
d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I
–	–	3,26	0,6	–	–	–	–	–	–	3,34	8
–	–	2,82	0,3	–	–	2,83	1	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	2,48	5	2,48	3
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,15	5
2,005	10	1,994	10	1,998	10	1,998	10	1,98	10	1,98	10
–	–	1,7	0,3	–	–	–	–	–	–	1,68	2
–	–	–	–	–	–	–	–	1,61	2	1,63	1
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,54	5
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,53	3
1,42	1	1,41	1,5	1,413	1,5	1,412	1	1,411	5	1,41	1
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,299	3
1,16	3	1,151	3	1,154	3	1,16	3	1,16	3	–	–

Таблиця 6

Хімічний склад та формульні коефіцієнти карбіду титану за результатами мікрозондового аналізу

Table 6

Chemical composition and formula coefficients of titanium carbide on the results of microprobe analysis

Елемент	C	Ti	V	Fe	Σ
Ваг. %	20	81,56	4,31	0,2	106,07
Формульні коефіцієнти					
	0,96	0,99	0,05	0,002	

Середнє значення твердості – $H_{\text{ср}} = 2351 \text{ кг/мм}^2$, за Моосом – 9,2 (10 замірів). Під час мікроскопічних досліджень також виявлено фазу, хімічний склад якої не відповідає жодному мінералу (табл. 7).

Таблиця 7

Хімічний склад та формульні коефіцієнти сірої фази

Table 7

Chemical composition and formula coefficients of grey phase

Елем.	Si	P	Ti	V	Fe	Σ
Ваг. %	4.84	13.37	28.54	2.22	52.41	104.38

Наукова новизна і практична значущість

Використовуючи комплексний підхід з урахуванням як мінералого-геохімічних даних, так і загальних геологічних методів, авторам уперше вдалося встановити базові ознаки, що дають змогу розділити відомі знахідки природних сполук

заліза та силіцію на два основних класи. Клас перший має телуричне походження, це дрібні частки та включення у мінералах, що мають варіативне співвідношення компонентів, з характерними структурами розпаду твердих розчинів. Другий клас має кристалічну структуру та сталий склад, що відповідає конкретним інтерметалічним сполукам, характерна також наявність карбіду титану. Частки другого класу утворюють значно масивніші агрегати, за комплексом ознак їх можна зарахувати до речовин космогенного походження. Отримані дані свідчать про перспективи використання феросиліцидів як діагностичної ознаки у розв'язанні суперечливих принципів геологічних задач. Так, дуже важливе встановлення природи проблемних вибухових структур, що може бути імпактною, пов'язаною з падінням космічного тіла, або ендегенною, пов'язаною з імпульсним проникненням мантії речовини. Такі структури відомі у світі та в Україні: Нордлінгер Рис, Бовтиська, Зеленогайська. Ця задача принципова для встановлення перспектив алмазності та рудоносності цих структур. Так, з ендегенними експлозивними структурами можуть бути пов'язані прояви поліметалічного зруденіння, благородних металів і, що особливо важливо, рідкісних елементів, попит на які зростає у світі у зв'язку з бурхливим розвитком індустрії високих технологій.

Висновки

Утворення телуричного типу часток феросиліцидів пов'язане зі швидким охолодженням первинного розплаву – імпульсний, експлозивний процес, аналогічний до утворення досліджених часток самородних металів, сферул і гіалокластів. Первинний розплав мав несталий вміст компонентів, в утворених фаз розпаду твердого розчину різне співвідношення і варіативний склад.

Як показали дослідження, у випадках, коли феросиліцид є компонентом експлозивної глибинної асоціації мінералів, його телуричне походження не викликає сумніву. Цілком логічним є питання джерела експлозивної речовини, що характеризується різковідновним станом навіть відносно порід мантіїного походження. Доречно згадати і про уявлення академіка О. Ю. Лукіна, який доводить імовірність транспортування “гіперглибинної” переважно вуглецевої речовини із самородними металами з рівня межі ядро–мантія [Лукин А. Е., 2007]. Завдання спрощується з погляду теорії походження Землі В. Ларіна [Larin V. N., Hunt C. W., 1993]. Згідно з його гіпотезою межа металосфери Землі вже починається на рівні верхньої мантії

Порівняно із середнім складом кам'яних та залізо-кам'яних метеоритів досліджуваний зразок ймовірного космогенного походження відрізняється відсутністю кисню, а від залізних метеоритів – практично відсутністю нікелю та доволі великим

вмістом кремнію [Лукин А. Е., 1994]. Крім аномалій хімічного складу, зразок характеризується незвичним мінеральним складом, представленим силіцидом заліза в асоціації з карбідом титану, та фазою, у складі якої понад 50 ваг.% Fe, наявний Ti (28,54 ваг.%) і P (13,37 ваг.%) та у невеликих кількостях Si і V (табл. 7).

За хімічним складом (табл. 3) та рентгенометричними характеристиками (табл. 5) феросиліцид Fe_3Si , виявлений у досліджуваному зразку, близький до мінералу зюситу $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{Si}$, вперше встановленого в олівін-піжонітовому ахондриті (урейліті), знайденому в Західній Австралії (Північний Хейл) [Keil K., 1982], та до мінералу $\text{gipeite Fe}_3\text{Si}$, зафіксованого на кратерному полі Чімгау (Пд.-Сх. Баварія, Німеччина) [Ernstson K. et al., 2010]. Від останнього він відрізняється рентгеноструктурними характеристиками та параметрами елементарної комірки [Barthelmy D.]. Також дрібні уламки силіцидів заліза знайдено на Південному Уралі (Російська Федерація) у відкладах плейстоцену на глибинах до 1 м та діагностовано як новий клас метеоритів [Basu S. et al., 2000]. На території Яньшань у Китаї силіцид заліза – зюсит знайдено в складі магнітних сферул алювіальних відкладів [Zuxiang Y., 1984]. На Україні силіцид заліза виявлено також в Чернігові й діагностовано як зюсит [Лукин А. Е., 1994].

Феросиліциди можуть формуватися винятково у відновних умовах, через що вкрай рідко утворюються на Землі. Карбід титану, включення якого є в нашому зразку, знайшли інші дослідники в деяких метеоритах та у складі космічного пилу [Hiltl M., Bauer F., et al., 2011]. Зюсит може формуватися під час екстремальної ударної події, у разі швидкого зростання, а потім швидкого зниження температури [Keil K., Berkley J. L. et al., 1982]. Наявність неупорядкованої структури [Hansen M. H., 1958] свідчить про те, що процес утворення феросиліциду відбувся в обмежений термін і, ймовірно, з подальшим швидким падінням температури.

Теоретично можливі чотири варіанти генезису феросиліцидів досліджуваного зразка: 1) наземно-техногенний; 2) космогенний; 3) земний магматичний (перевідкладений фрагмент включення з основних вивержених порід); 4) метеоритний. Важливим аргументом проти першого, а тим паче, другого варіантів є глибина відбору його ~ 16,0 м з глини дашавської світи міоцену (N_1ds). Малоімовірним також є варіант перенесення та захоронення цього уламка за рахунок розмиву якогось масиву вивержених порід, оскільки корінні виходи відділені від м. Чернівці на сотні кілометрів. Крім того, він не має ознак далекого перенесення. Отже, найімовірнішою можна вважати метеоритну природу досліджуваного зразка. На користь цього свідчать: 1) частково оплавлена поверхня; 2) наявність у складі зразка карбіду титану – однієї з найтугоплавкіших сполук $T_{\text{пл}}$ більша за 3000 °C; 3) рентгеноструктурна (кристалохімічна) ідентичність

визначеного в нашому зразку силіциду заліза та зюситу, що вперше виявлений (діагностований) у метеориті-ахондриті.

Зважаючи на асоціацію з карбідом титану та різковідновні умови формування, кристалізація тіла, фрагментом якого є досліджуваний уламок, можливо, відбувалася у вуглецево-водневому середовищі. Разом з іншими геохімічними особливостями, а саме некогерентним характером асоціації елементів [Лукин А. Е., 1994], це свідчить про можливий петрологічний зв'язок силіцидів заліза з глибокодиференційованими внутрішніми частинами материнського планетного тіла.

Література

- Бекеша С. Особливості морфології та внутрішньої будови мікросферул України / С. Бекеша, І. Яценко // *Мінерал. зб.* – 2010. – № 60, вип. 2. – С. 89–96.
- Бекеша С. Особливості хімічного складу силікатних мікросферул з експлозивних та вулканогенно-осадкових формацій України / С. Бекеша, І. Яценко, Н. Білик, Ю. Дацик, Л. Дручок // *Мінерал. зб.* – 2011. – № 61, вип. 1–2. – С. 134–145.
- Казак А. П. Флюидно-експлозивные образования в осадочных комплексах / А. П. Казак, Н. Н. Копылова, Е. В. Толмачёва, К. Э. Якобсон. – СПб.: ГГУП “Минерал”, 2008. – 42 с.
- Лукин А. Е. О включениях природного соединения кальция и углерода в минеральных образованиях, связанных с внедрением суперглубинных флюидов / А. Е. Лукин // *Доп. НАН України.* – 2007. – № 1. – С. 122–130.
- Лукин А. Е. О находке силицида железа внеземного происхождения / А. Е. Лукин, М. И. Новгородова // *Доклады Академии наук.* – 1994. – Том 334, № 1. – С. 73–76.
- Маршинцев В. К. Природа сфероидных образований в кимберлитах. Следы космических воздействий на Землю / В. К. Маршинцев. – Новосибирск : Наука, 1990. – С. 45–57.
- Лазаренко Е. К. Минералогия Приазовья / Е. К. Лазаренко, Л. Ф. Лавриненко, Н. И. Бучинская. – Киев : Наук. думка, 1980. – 432 с.
- Панова Е. Г. Минеральные индикаторы эндогенной активности в осадочном чехле северо-запада Русской платформы / Е. Г. Панова, А. П. Казак, С. Ю. Енгальчев, В. Ф. Сапега // *Рос. совещ. с междунар. участием : материалы.* – Сыктывкар : Геопринт, 2011. – С. 242–244.
- Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский. – М.: ЗАО «Геоинформ-марк», 2000. – 292 с.
- Рыбальченко А. Я. Теоретические основы прогнозирования и поисков коренных месторождений алмазов туффизитового типа / А. Я. Рыбальченко, Т. М. Рыбальченко, В. И. Силаев // *Изв. Коми НЦ УрО РАН.* – 2011. – Вып. 1 (5). – С. 54–66.
- Феношина У. И. Поиски алмазоносных россыпей в пределах Овручско-Белокоровичской структуры и на других перспективных участках / У. И. Феношина, Е. М. Сливко, Н. Н. Разумеева, А. А. Буряя // *Отчет отряда по поискам алмазов за 1984–1989 гг. Титул 102/84 : Книга 2. Текст отчета.* – Киев, 1989. – 189 с.
- Чайковский И. И. Эксплозивные минеральные фазы алмазоносных вишеритов Западного Урала / И. И. Чайковский, О. В. Коротченкова // *Литосфера.* – 2012. – № 2. – С. 125–140.
- Яценко І. Леткі компоненти в ендегенних сфералах у зв'язку з проблемою флюїдизаційно-експлозивного мантіїного рудогенезу / І. Яценко, Г. Яценко, І. Наумко, С. Бекеша, Н. Білик, О. Шваєвський // *Мінерал. зб.* – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 189–197.
- Яценко И. Г. Мантійное вещество експлозивного происхождения в осадочных формациях Карпатского региона, связь с проблемами нефтегазоносности и рудоносности / Яценко И. Г., Билык Н. Т., Кудеравец Р. С., Тимошук В. Р., Шваевский А. В. // *Геодинамика.* – 2013. – № 2(15). – С. 72–74.
- Barthelmy D. Mineralogy Database: <http://webmineral.com/>
- Basu S. Origin of Silicides(Unknown Meteorites?) / Basu, S., Murty, S. V. S., Shukla, P. N., Shukla, A. D. // *Meteoritics & Planet. Sci.* – 2000. – V. 35. – P. A22.
- Dunn P. J. New mineral names / Dunn P. J., Chao G. Y., Fitzpatrick I. I. et al. // *American Mineralogist.* – 1986. – V. 71(1/2). – P. 227–232.
- Ernstson K. The Chiemgau Crater Strewn Field: Evidence of a Holocene Large Impact Event in Southeast Bavaria, Germany / Ernstson K., Mayerb W., Neumairb A., Rappenglückb B., Rappenglückb M. A., Sudhaus D., Zellerd K. W. // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* – 2010. – V. 3. – P. 72–103.
- Hansen M. H. Constitution of Binary Alloys / M. H. Hansen. – McGraw-Hill, New York, 1958.
- Hiltl M. SEM and TEM analyses of minerals xifengite, gupeite, Fe₂Si (hapkeite?), titanium carbide (TiC) and cubic moissanite (SiC) from the subsoil in the Alpine Foreland: Are they cosmochemical? / Hiltl M., Bauer F., Ernstson K., Mayer W., Neumair A., Rappenglück M. A // 42nd Lunar and Planetary Science Conference. – 2011.
- Keil K. Suessite, Fe₃Si: a new mineral in the North Haig ureilite / Keil K., Berkley, J. L., Fuchs L. H. // *American Mineralogist.* – 1982. – V. 67. – P. 126–131.
- Larin V. N., Hunt C. W., Hydridic Earth: the New Geology of Our Primordially Hydrogen-Rich Planet. Polar Publishing, Calgary, 1993, 242 p.
- Fang Q. Qusongite (WC): A new mineral / Q. Fang, W. Bai, J. Yang, X. Xu, G. Li, N. Shi, M. Xiong, H. Rong, // *American Mineralogist.* – 2009. – V. 94(2–3). – P. 387–390.
- Zuxiang Y. Two new minerals gupeite and xifengite in cosmic dusts from Yanshan. / Y. Zuxiang // *Acta Petrologica Mineralogica et Analytica.* – 1984. – V. 3. – P. 231–238.

Н. Т. БИЛЫК¹, Ю. С. МАКОВСКИЙ¹, И. В. ПОБЕРЕЖСКАЯ¹, В. Б. СТЕПАНОВ¹, В. Р. ТИМОЩУК²,
Т. Г. ШЕВЧЕНКО³, И. Г. ЯЦЕНКО¹

¹Геологический факультет Львовского национального университета имени Ивана Франко, ул. М. Грушевского, 4, г. Львов, Украина, 79005, kukuh@ukr.net

²Карпатское отделение Института геофизики им. С. И. Субботина НАН Украины, ул. Научная, 3-Б, г. Львов, Украина, 79060, geomod@i.ua

³Черновицкая комплексная гидрогеологическая партия ГП "Западургеология" НАК "Недра Украины" tshev1953@ukr.net

НАХОДКИ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА НА УКРАИНЕ. КОСМОГЕННОЕ ИЛИ ТЕЛУРИЧЕСКОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ?

Работа посвящена изучению экзотических образований, сложенных силицидами железа, и минеральных образований с включениями ферросилицидов. **Цель.** На основе детальных исследований химического и минерального состава сделана попытка установить первичную природу частиц силицидов железа, обнаруженных на территории Украины. **Методика.** Проведены комплекс морфологических, минералогических исследований, микрозондовый и рентгеноструктурный анализ. На основе систематизации опубликованных данных проведен сравнительный анализ известных находок силицидов железа. **Результаты.** Согласно результатам исследований, уже установлено три типа нахождения соединений железа с кремнием. Первый представлен крупными обломками (максимальный установленный вес 5934 г) с частично оплавленной поверхностью. Для этого типа характерен выдержанный состав и структура, которые отвечают минералу зюситу ($\text{Fe,Ni}_3\text{Si}$). Основная масса обломков представлена зюситом с включениями кубических микрокристаллов карбида титана (TiC). Второй тип представлен мелкими оплавленными частицами, в некоторых случаях они имеют сферическую форму. Характерно присутствие двух фаз распада твердого раствора ферросилиция. Установленный размер частиц до 3 мм. Третий тип – это сингенетические включения силицидов железа в зернах корунда мантийного типа. Впервые зерна корунда этого типа обнаружены в алмазоносных туффицитовых комплексах Западного Урала. Мантийный корунд диагностировали авторы и на четырех объектах на Украине (два из них с установленной алмазоносностью). Минерал уникален тем, что содержит весьма специфический комплекс сингенетических включений: самородное железо, силицид железа, интерметаллические сплавы и оксидные фазы системы Zr-Ti-Al-Fe-Sc-TR. **Научная новизна.** Согласно комплексу геологических, минералогических и геохимических признаков первый тип соответствует веществу космического происхождения, второй и третий являются продуктом теллурического происхождения. Таким образом, авторы впервые сделали попытку типизации находок силицидов железа с территории Украины. Независимо от конкретной природы частиц силицидов железа (космогенной или теллурической) их происхождение связано с резковосстановительными условиями, которые характерны исключительно для глубинных сфер планет земного типа. **Практическая значимость.** Изучение образований, сложенных силицидами железа, равно как и других безкислородных соединений и минералов (силициды, карбиды, самородные металлы и интерметаллические сплавы), могут иметь неопределимое значение для развития представлений о вещественном составе глубинных сфер планет, в том числе и Земли. Присутствие в породах ферросилицидов земного происхождения, особенно в сочетании с другими компонентами, взрывчатой ассоциации (силициды, карбиды, самородные металлы, интерметаллические сплавы, минералы спутники алмаза) возможно эффективно использовать как индикаторный признак при поисках и прогнозировании проявлений и месторождений полезных ископаемых, связанных с мантийными флюидизационно-взрывчатыми процессами. Это в первую очередь проявления алмазоносности, цветных и благородных металлов, редкоземельной минерализации.

Ключевые слова: ферросилициды, карбид титана, метеорит, зюсит, гупеит, неупорядоченная структура, углеродно-водородная среда, сферулы, самородные металлы.

N. T. BILYK¹, J. S. MAKOVSKIY¹, I. V. POBEREZHSKAYA¹, V. B. STEPANOV¹, V. R. TYMOSCHUK²,
T. G. SHEVCHENKO³, I. G. YATSENKO¹

¹Lviv National Ivan Franko University, Faculty of Geology, 4 Grushevskogo street, Lviv, Ukraine, 79005, kukuh@ukr.net

²Carpathian Branch of Subbotin Institute of Geophysics of NAS of Ukraine, 3-B Naukova street, Lviv, Ukraine, 79060, geomod@i.ua

³Chernivetska complex hydrogeological party SE 'Zahidurheolohiya' NAC 'Nadra Ukraine'

NEW OCCURRENCE OF IRON SILICIDE IN THE UKRAINE. COSMOGENIC OR TELLURIC NATURE?

Several type of particles that is completely or partially made of iron silicide have been collected in different site of Ukraine. **Aim.** Our objective is to recognize the primary nature of these substance based on detailed study of mineralogy and chemical composition. **Methodology.** We summarized published information and draw inferences derived from the interpretation of mineralogical, microprobe and x-ray date. **Results.** Here we

distinguished three types of ferrosilicium-bearing particles. First is found as massive partially fused fragments, weight is up to kg, groundmass is made of suessite with cubic microlites of titanium carbide. Second is irregular or spherical shaped particles, they typically contain two phases with different proportion of iron and silicon, grain size is up to 3mm. Third type this is spherical syngenetic inclusions in mantle corundum. Mantle corundum variety is the characteristic type of diamond-bearing tuffisitic rocks of Western Ural. Mineral include peculiar suite of syngenetic inclusions such as iron cilicide, native iron, intermetallic alloys and oxide phase of Zr-Ti-Al-Fe-Sc-TR system. **Scientific novelty.** For the first time first iron silicide Findings in Ukraine were typed and classified. Geological, mineralogical and geochemical date show that second types of iron cilicide appearance is related to meteoritic substance, two others are undisputed telluric products. In any case iron cilicide formation corresponds to strongly reduced conditions which appropriate for deep levels (i.e. mantle-core transition or deeper) of Earth group planets. **Practical meaning.** So iron cilicide study as well as study of others oxygen-free chemical compound and minerals (silicides, carbides, native metals and their alloys) could have an inestimable value for understanding of planets architecture. Endogenous iron cilicide as well as others common components of mantle explosive association, i.e. oxygen-free minerals and compounds (cilicides, carbides, native metals, intermetallic alloys, ultra-high pressure minerals, primary minerals of kimberlitic association) can be used as indicator sign for searching and forecast mantle-derived deposits related to explosive activity. These are diamondiferous, polymetallic, noble metals, TR elements deposits ets.

Key words: iron silicide, titanium carbide, suessite, gupeiite, disordered structure, carbon-hydrogen environment, spherules, native metals.

REFERENCES

- Bekesha S., Yatsenko I. *Osoblyvosti morfolohii ta vnutrishnoi budovy mikrosferul Ukrainy* [Morphology and internal structure of microspherules (Ukraine)]. *Mineral. zb.*, [Mineralogical Review], 2010, no.60, is. 2, pp. 89–96.
- Bekesha S., Yatsenko I., Bilyk N., Datsiuk Yu., Druchok L. *Osoblyvosti khimichnoho skladu sylikatnykh mikrosferul z eksplozivnykh ta vulkanohenko-osadovykh formatsii Ukrainy* [Chemical composition of microspherules from explosives and volcanic sedimentary formations of Ukraine]. *Mineral. zb.* [Mineralogical Review], 2011, no. 61, is.1–2, pp. 134–145.
- Kazak A. P., Kopylova N. N., Tolmacheva Ye. V., Yakobson K. E. *Flyuidno-eksplozivnye obrazovaniya v osadochnykh kompleksakh* [Fluid – explosive formations in sedimentary complexes] *GGUP Mineral, St. Petersburg* [GGUP “Mineral”, St. Petersburg], 2008, 42 p.
- Lukin A. Ye. *O vklyucheniakh prirodnogo soedineniya kaltsiya i ugleroda v mineralnykh obrazovaniyakh, svyazannykh s vnedreniem superglubinykh flyuidov* [About native calcium and carbon compounds related to penetration of super-deep fluids]. *Dop. NAN Ukraini* [Reports of NAS Ukraine], 2007, no. 1, pp. 122–130.
- Lukin A. Ye., Novgorodova M. I. *O nakhodke silitsida zheleza vnezemnogo proiskhozhdeniya* [About found of extraterrestrial iron silicides] *Doklady Akademii Nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 1994, no. 1(334), pp.73–76.
- Marshintsev V. K. *Priroda sferoidnykh obrazovaniy v kimberlitakh. Sledy kosmicheskikh vozdeystviy na Zemlyu* [Nature of spheroid formation in cimberlites. Traces of cosmic impact on the Earth]. *Novosibirsk : Nauka* [Novosibirsk: Nauka Publ.], 1990, pp. 45–57
- Lazarenko Ye. K., Lavrinenko L. F., Buchinskaya N. I. *Mineralogiya Priazovya* [Mineralogy of Azov region] *Kiev : Nauk. Dumka* [Kiev : Naukova Dumka Publ.], 1980, 432 p.
- Panova Ye. G., Kazak A. P., Yengalychev S. Yu., Sapega V. F. *Mineralnye indikatory endogennoy aktivnosti v osadochnom chekhle severo-zapada Russkoy platformy* [Mineral indicator of endogenous activity in sedimentary formations of northwest Russian platform] *Ros. soveshch. s mezhdunar. uchastiem : materialy* [Proceedings of the international meeting]. *Syktivkar : Geoprint* [Syktivkar : Geoprint Publ.], 2011, pp. 242–244.
- Pushcharovskiy D. Yu. *Rentgenografiya mineralov* [Mineral radiography]. *Moskva: ZAO «Geoinformmark»* [Moskov: ZAO «Geoinformmark» Publ.], 2000, 292 p.
- Rybalchenko A. Ya., Rybalchenko T. M., Silaev V. I. *Teoreticheskie osnovy prognozirovaniya i poiskov korenykh mestorozhdeniy almazov tuffizitovogo tipa* [Theoretical foundations for forecasting and searching native diamond deposits of tuffisitic type]. *Izv. Komi NTs UrO RAN* [Komi NTs UrO RAN News], 2011, 1 (5), pp. 54–66.
- Fenoshyna U. I., M. Slivko Ye., Razumeeva N. N., Buraya A. A. *Poiski alamazonosnykh rossypey v predelakh Ovruchsko-Belokorovichskoy struktury i na drugikh perspektivnykh uchastkakh* [Searshing of dimondiferous placer in Ovruch-Belokorovich region and on others perspective sites] *Otchet otryada po poiskam almazov za 1984–1989 gg.* [Report of diamond searching group for the 1984–1989 hear], 1989, Titul 102/84 : Book 2. Report text. Kiev, 189 p.

- Chaykovskiy I. I., Korotchenkova O. V. *Eksplzivnye mineralnye fazy almazonosnykh visheritov Zapadnogo Urala* [Explosive mineral phases from Western Urals diamondiferous visherites]. *Litosfera* [Lithosphere], 2012, no.2, pp.125–140.
- Yatsenko I. Yatsenko G., Naumko I., Bekeshcha S., Bilyk N., Shvaievskiy O. *Letki komponenty v endohennykh sferulakh u zviazku z problemoiu fluidyzatno-eksplozivnoho mantiinoho rudohenezu* [Volatile components in endogenous spherules and problem of fluidizate-explosive ore genesis]. *Mineral. Zb.* [Mineralogical Review], 2012, no.62, is. 2, pp.189–197.
- Yatsenko I. G., Bilyk N. T., Kuderavets R. S., Timoshchuk V. R., Shvaevskiy A.V. *Mantiynoe veshchestvo eksplozivnogo proiskhozhdeniya v osadochnykh formatsiyakh Karpatskogo regiona, svyaz s problemami neftegazonosnosti i rudonosnosti* [Explosive mantle-derived particles in sedimentary formations of the Carpathian region, connections with the problems of formation of fuels and ore deposits]. *Geodinamika* [Geodynamics], 2013 no.2(15), pp.72-74
- Basu S. Origin of Silicides(Unknown Meteorites?) / Basu, S., Murty, S. V. S., Shukla, P. N., Shukla, A. D. *Meteoritics & Planet. Sci.* 2000, V.35, P. A22.
- Dunn P. J. New mineral names / Dunn P. J., Chao G. Y., Fitzpatrick I. I. et al. *American Mineralogist.* 1986, V.71(1/2), pp. 227–232.
- Ernstson K. The Chiemgau Crater Strewn Field: Evidence of a Holocene Large Impact Event in Southeast Bavaria, Germany. Ernstson K., Mayerb W., Neumairb A., Rappenglückb B., Rappenglückb M. A., Sudhaus D., Zellerd K. W. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* 2010, V. 3, pp. 72–103.
- Hansen M. H. *Constitution of Binary Alloys.* McGraw-Hill, New York. 1958, 250 p.
- Hiltl M., Bauer F., Ernstson K., Mayer W, Neumair A., Rappenglück M. A. SEM and TEM analyses of minerals xifengite, gupeite, Fe₂Si (hapkeite?), titanium carbide (TiC) and cubic moissanite (SiC) from the subsoil in the Alpine Foreland: Are they cosmochemical?. 42nd Lunar and Planetary Science Conference. – 2011.
- Keil K., Berkley J. L., Fuchs L. H. Suessite, Fe₃Si: a new mineral in the North Haig ureilite. *American Mineralogist.* 1982, V.67, pp. 126–131.
- Fang Q., Bai W., J. Yang, X. Xu, G. Li, N. Shi, M. Xiong, H. Rong, Qusongite (WC): A new mineral. *American Mineralogist.* 2009, V. 94(2–3), pp. 387–390.
- Zuxiang Yu. Two new minerals gupeite and xifengite in cosmic dusts from Yanshan. *Acta Petrologica Mineralogica et Analytica.* V.3, pp. 231–238.

Надійшла 14.12.2014 р.