

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.01.055>
УДК [549.74 (575.4)] + [069:5 (477)]

О.В. Цільмак, канд. геол. наук, пров. зберігач фондів музею
E-mail: oksana.tsilmak@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0009-0009-5701-2866>

К.А. Бурбан, зав. лабораторії
E-mail: katelyna.burban@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0009-0002-9961-5680>

У.І. Борняк, канд. геол. наук, доцент
E-mail: ulyana.bornyak@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0000-0003-1214-4821>

Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4

НОВІ ДАНІ ЩОДО МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ КАРБОНАТНОГО ОНІКСУ (ГАУРДАЦЬКА ПЕЧЕРА, ТУРКМЕНИСТАН) З КОЛЕКЦІЇ МІНЕРАЛОГІЧНОГО МУЗЕЮ ІМЕНІ ЄВГЕНА ЛАЗАРЕНКА

Наведено результати комплексних мінералогічних досліджень карбонатного оніксу з колекції Мінералогічного музею імені Євгена Лазаренка. Методами оптичної й електронної мікроскопії виявлені структурно-текстурні особливості карбонатного агрегата натічно-крапельного типу. Методом поляризаційної мікроскопії та хімічним і рентгеноструктурним методами з'ясовано, що коричневе забарвлення карбонатного оніксу, ймовірно, зумовлене включеннями органічного матеріалу в кальциті. Мікророндовим аналізом визначено мінеральний і хімічний склад. Головним мінералом карбонатного оніксу є кальцит, який містить 1,0—7,8 мас. % ZnO. У дослідженому агрегаті виявлені також виділення неправильної форми розміром до 50 мкм Mg-Ca-Zn карбонату, хімічний склад якого не відповідає кальциту, доломіту, смітсоніту, мінрекордиту. Припускається, що за стехіометричними співвідношеннями головних компонентів невідомий Mg-Ca-Zn карбонат може належати до структурного типу $AB_3(CO_3)_4$ та бути ізоструктурним з гантитом $CaMg_3(CO_3)_4$, а його ймовірна формула $CaZn_3(CO_3)_4$.

Ключові слова: кальцит, карбонатний онікс, хімічний склад, Гаурдацька печера.

Вступ. Мінералогічний музей імені Євгена Лазаренка (далі Музей) зі 170-річною історією — перший структурний підрозділ геологічного спрямування у Львівському національному університеті імені Івана Франка (ЛНУ) і один із найдавніших мінералогічних музеїв України і світу. Колекція музею налічує понад 14 тисяч зразків мінеральних утворень з усіх континентів Землі, а також ме-

теоритів і космічного пилу. Цінність зразків визначається не лише комерційною вартістю чи гемологічною оцінкою, але й місцем відбору, особливо у випадку, коли доступ до локації нині неможливий (через руйнування або вичерпання об'єкту). Дослідження зруйнованих об'єктів можливе лише за зразками порід і мінералів, що зберігаються у музеях і приватних колекціях. У 2024 р. в Музеї про-

Цитування: Цільмак О.В., Бурбан К.А., Борняк У.І. Нові дані щодо мінерального складу карбонатного оніксу (Гаурдацька печера, Туркменістан) з колекції Мінералогічного музею імені Євгена Лазаренка. *Мінерал. журн.* 2025. 47, № 1. С. 55—63. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.01.055>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

ведено роботи щодо систематизації зразків колекції карбонатних оніксів з різноманітних географічних локацій. Пильну увагу звернули на фрагменти сталактитів карбонатних оніксів з Гаурдацької печери (Туркменістан), у яких макроскопічно наявні дві різнозабарвлені зони (світло-бежева і коричнева).

Існує небагато джерел, в яких висвітлено результати дослідження Гаурдацької печери. Переважно це статті спелеологічного спрямування, і лише одна стаття (Lazarev and Filenko, 1976) містить опис геологічної будови родовища і печери, макроскопічний опис натічних (карбонатні і гіпсові сталактити і сталагміти, "місячне молоко", геліктити) і хемогенних печерних утворень, дані хімічного складу хемогенних відкладів. Автори вказаної вище статті також навели опис наявної в Гаурдацькій печері ртутної сульфідної мінералізації, представленої тонкими нальотами і плівками метацинабариту з незначними домішками кіноварі. Щодо карбонатних оніксів печери, то автори лише зазначили, що вони складені кальцитом; детально мінеральний склад цих утворень не вивчали. Оскільки нині печера недоступна для відбору зразків, то дослідження можливі лише за музейними зразками.

Мета дослідження — уточнення і доповнення опублікованих даних щодо мінерального складу і будови мінеральних агрегатів карбонатних оніксів з Гаурдацької печери, визначення хімічного складу карбонатів та з'ясування природи коричневого забарвлення.

Об'єкт дослідження — зразок карбонатного оніксу з Гаурдацької печери, представлений відполірованим з одного боку зрізом фрагмента сталактиту, який 1985 р. у фонди Музею передав випускник геологічного факультету Львівського університету 1966 р. Володимир Йосипович Лесів. Розмір зразка $22 \times 19 \times 4$ см.

Методи досліджень. Зразок вивчали комплексом методів мінералогічного аналізу: поляризаційна мікроскопія, хімічний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, електронно-зондовий мікроаналіз. У прохідному світлі під петрографічним мікроскопом досліджено структурні особливості карбонатного оніксу, розміри і співвідношення мінеральних

зерен та інші онтогенічні особливості мінерального агрегата. Для цього виготовлено прозорий шліф зі зразка Музею.

Для з'ясування природи забарвлення карбонатного оніксу відібрали пробу карбонату коричневого кольору вагою 36 г і розчинили у 400 г 10 % оцтової кислоти. Після фільтрування розчину залишився нерозчинний осад чорного кольору. Вага нерозчинного залишку після просушування у сушильній шафі 2В-151 — до 1 г. Дослідження виконані у міжкафедральній Лабораторії фізичних досліджень мінералів, гірських порід та літології геологічного факультету ЛНУ (аналітик К.А. Бурбан).

Рентгеноструктурний аналіз світло-бежевої і коричневої карбонатних фаз (дві проби відібрані зі зразка Музею) і сухого залишку (отриманого після розчинення карбонату коричневого кольору, див. вище) (одна проба) виконано в лабораторії X-променевої дифрактометрії Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, дифрактометр АДП-2.0, Fe К α випромінювання, Mn-фільтр; умови зйомки: сила струму — 12 мА, напруга — 30 кВ, швидкість руху лічильника — 2 град/хв.

Електронно-мікроскопічні дослідження і визначення хімічного складу карбонатів виконані у Науково-технічному і навчальному центрі низькотемпературних досліджень ЛНУ на сканівному електронному мікроскопі РЕММА-102-02 (Суми, Україна), укомплектованому енергодисперсним аналізатором EDAR (аналітик Р.Я. Серкіз). Спостереження полірованих поверхонь здійснювали у режимі пружно відбитих електронів (BSE): роздільна здатність не більше 5,0 нм; діапазон зміни збільшення, кратність: 10—300 000; прискорювальна напруга — 20 кВ, вибірковий струм — 10 нА, діаметр пучка — 1—5 мкм. Мінералогічний стандарт фірми "Гео-технологія" (Україна) НЭРМА.ГЕО1.25.10.74ГТ. Для калібрування окремих елементів використані такі стандарти: Na — альбіт; Mg — периклаз; Al, Si, Ca — анортит; P — флюоропатит; S — пірит; K — мікроклін; Ti — македоніт; Cr — есколаїт; Mn — манганіт; Fe — гематит; As — GaAs (синтезований); Zn — сфалерит, Ba — барит; Sc, Co, Ni, Cu, Zr, Ag, Au — чисті елементи. Для обробки отрима-

них даних використали програмне забезпечення *Magallanes 3.2*.

Стислі відомості про Гаурдацьку печеру.

У 1973—1984 рр. Гаурдацька печера була розміщена у межах однойменного родовища сірки поблизу м. Магданли (*Magdanly*) Магданлинського району (етрапу) Лебапського велаяту в Туркменістані. До 2002 р. місто мало назву Гаурдак чи Говурдак. Печеру випадково відкрили 1973 р. на другій ділянці Гаурдацького сірчаного родовища під час вибухових робіт, які проводили для розкриття покладів сірчаних руд. Першою Гаурдацьку печеру дослідила Наталія Яблокова, київська спелеологиня, за фахом гідрогеологиня, учасниця численних експедицій у різноманітні печери України і світу, нині почесний член Української спелеологічної асоціації (УСА) (Yablokova, 2013). На сьогодні доступу для огляду чи дослідження Гаурдацької печери немає. На думку (Maltsev and Self, 1992), печера частково була зруйнована через виробку кар'єру.

Геологічна будова району Гаурдацької печери. Гаурдацьке сірчане родовище і власне Гаурдацька печера розташовані в межах Гаурдак-Кугітанського (Койтендазького) району. Цей регіон називають також Гаурдацькою (Койтендазькою) зоною і відносять до Памірської геологічної провінції (Ghassemi and Garzanti, 2019). Гаурдак-Кугітанський район розташований у межах південної частини південно-західних відрогів Гісарського хребта, в зоні правобережжя р. Амудар'я.

Гаурдацьке сірчане родовище приурочене до південно-західної перикліналі однойменного Гаурдацького брахіантиклінального підняття (Lazarev et al., 1974). Розріз родовища представлений верхньоюрськими відкладами: товщею вапняків кугітанської світи (оксфордський ярус, J_3o) та товщею вапняків і гіпсо-ангідритів гаурдацької світи (кімериджський-титонський яруси, $J_3km - J_3tt$) (рис. 1). Південно-західна перикліналь Гаурдацького підняття ускладнена субширотним Узункудуцьким розломом глибинного залягання, що утворює широку зону дроблення. Формування в Гаурдацькому районі дорудних розривних структур пов'язане з проявом наприкінці пліоцену однієї з пізніх стадій тектогенезу альпійської фази склад-

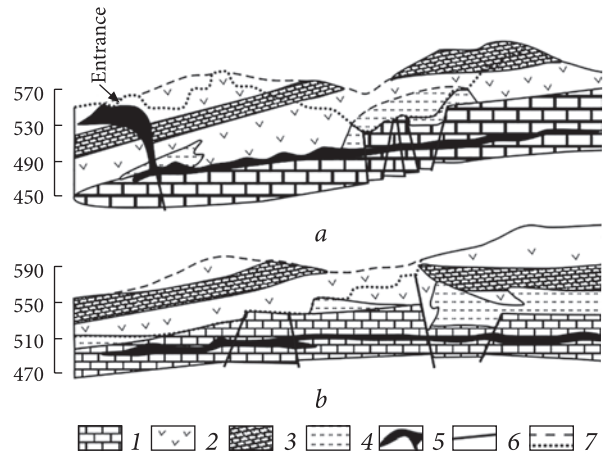


Рис. 1. Схематичний геологічний розріз Гаурдацького родовища і Гаурдацької печери, Туркменістан (Lazarev and Filenko, 1976): *a* — з південного заходу на північний схід; *b* — з північного заходу на південний схід; 1 — вапняки кугітанської світи (J_3o); 2 — гіпсо-ангідрити гаурдацької світи ($J_3km - J_3tt$); 3 — вапняки гаурдацької світи ($J_3km - J_3tt$); 4 — сірчано-вапнякові породи (сірчани руди); 5 — межі Гаурдацької печери; 6 — тектонічні порушення; 7 — межі кар'єру

Fig. 1. Schematic geological section of Gaurdak deposit and Gaurdatska Cave, Turkmenistan (Lazarev and Filenko, 1976): *a* — from the southwest to the northeast; *b* — from the northwest to the southeast; 1 — limestones of the Kugitan suite (J_3o); 2 — gypsum-anhydrites of the Gaurdatian suite ($J_3km - J_3tt$); 3 — limestones of the Gaurdatian suite ($J_3km - J_3tt$); 4 — sulfur-limestone rocks (sulfur ores); 5 — boundaries of Gaurdatska Cave; 6 — tectonic faults; 7 — quarry boundary

частості. Подальший розвиток розривних порушень і утворення нових продовжувалось у пізніші стадії неотектогенезу, причому тектонічна діяльність накладалась і на поклади сірчаних порід (проявляється як інтрарудна, а потім як пострудна тектоніка) (Lazarev et al., 1974).

Опис Гаурдацької печери. Гаурдацька печера сформована у верхній частині товщі вапняків кугітанської світи і у нижній товщі гаурдацької світи (Lazarev and Filenko, 1976). Карстові порожнини розташовані на контакті вказаних світ і місцями в сірчано-вапнякових породах (сірчаних рудах) основного сірчаного покладу, приуроченого до покрівлі вапняків J_3o . За будовою печера була складним лабіринтом вузьких ходів і залів, розташованих на глибині 50—120 м. Західна частина печери розміщувалась під бортом і нижче дна кар'єру. Загальна довжина дослі-

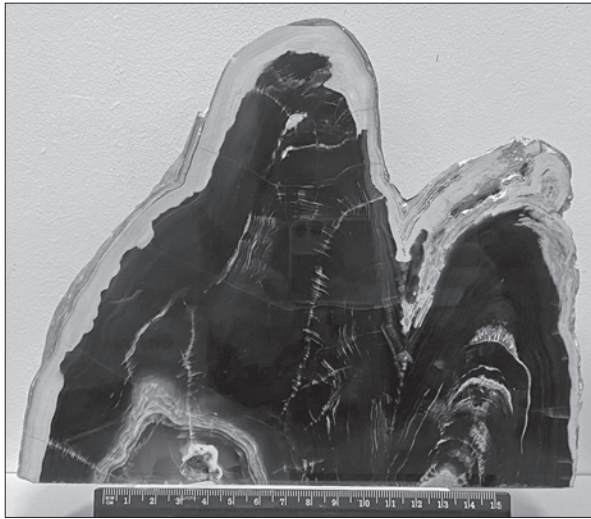


Рис. 2. Карбонатний онікс із колекції Мінералогічного музею імені Євгена Лазаренка. Зр. 13885. Гаурдацька печера, Туркменістан

Fig. 2. Carbonate onyx from the Lazarenko Mineralogical Museum's Collection. Sample No. 13885. Gaurdatska Cave, Turkmenistan

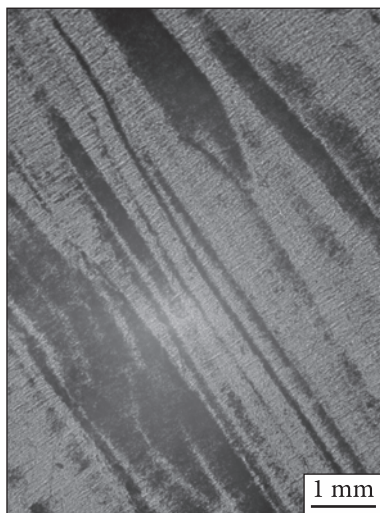


Рис. 3. Карбонатний онікс із Гаурдацької печери (Туркменістан) у прохідному світлі

Fig. 3. Thin section of carbonate onyx from Gaurdatska Cave (Turkmenistan) in transmitted light

джених порожнин становила 11,5 км (Yablokova, 2013). Вхідна частина печери була величезним бриловим завалом, що утворився в результаті обвалу найбільшої зали. Спуск поміж брилами до глибини близько 80 м приводив до залишків цієї великої зали, звідки й починалась основна нижня частина печери. Печера мала лінійні "осі" (ходи), контрольовані великими тектонічними порушен-

нями. Від головних ходів відходили численні тупикові і кільцеві відгалуження, утворені по другорядних системах тріщин. У розрізі нижня частина печери була закладена горизонтально. Форма ходів описана як готична чи каньйоноподібна, з нешироким плоским склепінням, що переходить у вузьку розщелину. Дно ходів або рівне, виповнене шаром в'язкої глини, або переходило в закарстовану тріщину, частково виповнену глиною. В печері були поширені хомогенні відклади. Температура повітря за замірами січня і липня 1974 р. становила +24 °С.

Результати досліджень. Зразок карбонатного оніксу з Гаурдацької печери представлений зрізом фрагмента натічно-крапельного утворення типу сталактиту з чітко проявленою смугастою текстурою (рис. 2). Зовнішня і центральна частини зразка складені непрозорим карбонатом світло-бежевого кольору прихованокристалічної структури. Основна частина зразка представлена напівпрозорим карбонатом від коричневого до темно-коричневого (майже чорного) забарвлення прихованокристалічної структури.

У поляризованому прохідному світлі структура мінерального агрегату мікрокристалічна до криптокристалічної (розмірність зерен карбонату <0,05 мм). У карбонатній матриці в поляризованому світлі без аналізатора виявлені зони біоморфної строматолітової структури завширшки 0,1—1,0 мм, зумовлені паралельно орієнтованими включеннями органічної речовини (рис. 3).

За результатами рентгеноструктурного аналізу карбонатні агрегати світло-бежевого і коричневого кольорів представлені кальцитом (*calcite*): дифрактограми різнозабарвлених фаз відрізняються лише за інтенсивністю окремих піків, а загалом є ідентичними (рис. 4).

На дифрактограмі нерозчинного залишку (рис. 5) наявне гало — підняття фону в полі малих кутів дифракції (до 30° 2θ), яке можна розглядати як індикатор аморфної органічної речовини, розсіяної в кальциті (Makhrovsky et al., 2019). Остання є характерним пігментом для забарвлення мінералів у різних відтінках коричневого до чорного (Nassau, 1978). Тому, ймовірно, включення органічної речовини є причиною різних від-

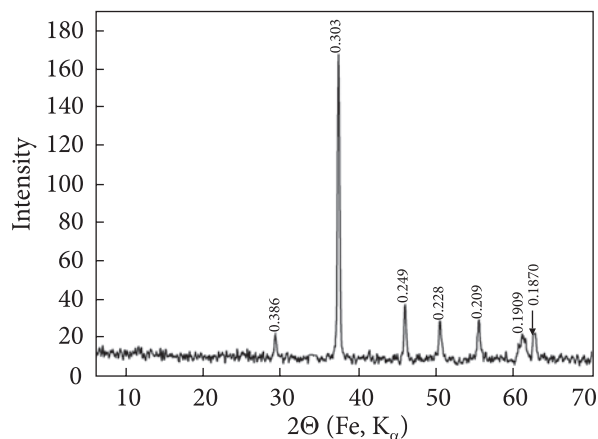


Рис. 4. Дифрактограма карбонату коричневого забарвлення з оніксу Гаурдацької печери (Туркменістан). Цифрами позначено піки кальциту

Fig. 4. X-Ray diffraction diagram of brown carbonate from onyx of Gaurdatska Cave (Turkmenistan). The numbers indicate the peaks of calcite

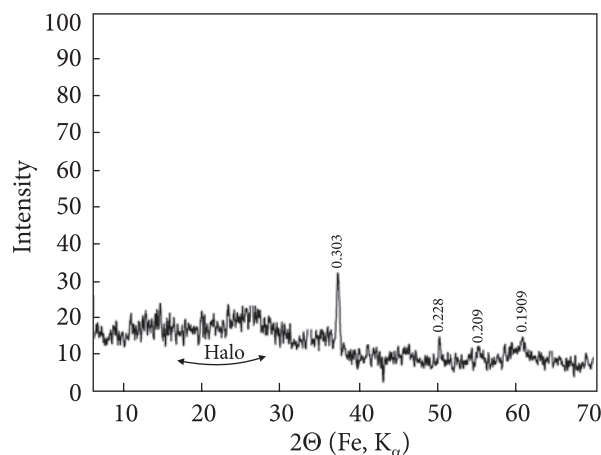


Рис. 5. Дифрактограма нерозчинного осаду, утвореного після розчинення коричневого кальциту з оніксу Гаурдацької печери (Туркменістан). Цифрами позначено піки кальциту

Fig. 5. X-Ray diffraction diagram of the insoluble residue after dissolving brown-colored calcite from onyx of Gaurdatska Cave (Turkmenistan). The numbers indicate the peaks of calcite

тінків коричневого забарвлення алохроматичного типу кальциту з карбонатного оніксу Гаурдацької печери.

Під растровим електронним мікроскопом у режимі BSE у кальциті зафіксовано різну інтенсивність відбиття електронів, що проявляється у вигляді своєрідної смугастості. Товщина смуг 0,01—0,3 мм. Мікрозондовим

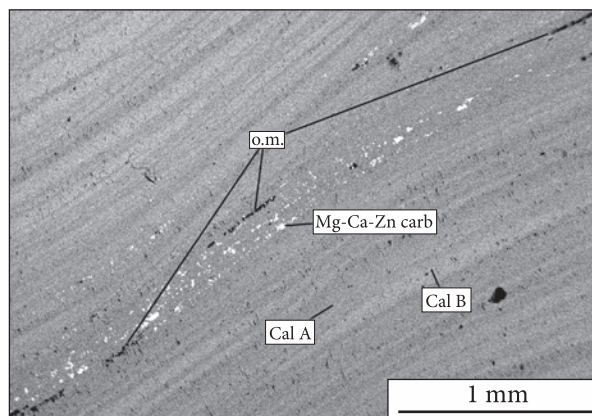


Рис. 6. BSE зображення карбонатного оніксу з Гаурдацької печери (Туркменістан). Cal A — кальцит з низьким вмістом ZnO; Cal B — кальцит з вищим вмістом ZnO; Mg-Ca-Zn carb — Mg-Ca-Zn карбонат; o. m. — органічна речовина

Fig. 6. BSE image of carbonate onyx from Gaurdatska Cave (Turkmenistan). Cal A — calcite with low ZnO content, Cal B — calcite with higher ZnO content, Mg-Ca-Zn carb — Mg-Ca-Zn carbonate, o. m. — organic matter

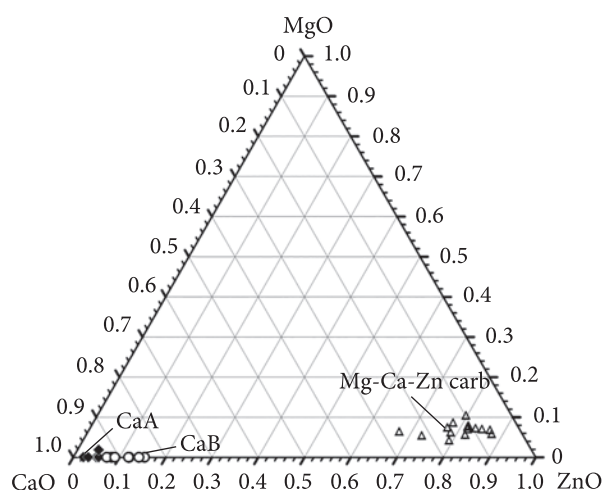


Рис. 7. Трикутна діаграма хімічного складу в координатах CaO — MgO — ZnO карбонатів: Cal A — кальцит з низьким вмістом ZnO; Cal B — кальцит з вищим вмістом ZnO; Mg-Ca-Zn carb — Mg-Ca-Zn карбонат

Fig. 7. CaO — MgO — ZnO diagram of carbonates: Cal A — calcite with low ZnO content; Cal B — calcite with higher ZnO content; Mg-Ca-Zn carb — Mg-Ca-Zn carbonate

аналізом виявлено, що така зміна інтенсивності відбиття електронів зумовлена варіаціями вмісту ZnO (рис. 6). На основі цього виділено кальцит двох типів — кальцит А і кальцит В (табл. 1, рис. 7). Для кальциту А (мінерал з меншою інтенсивністю відбиття,

темно-сіре забарвлення на *BSE* зображенні, рис. 6) вміст ZnO становить 1—3 мас. % (або 0,02—0,04 ф. о. (атомів на формульну одиницю Zn); для кальциту *B* (світло-сірі смуги на *BSE* зображенні, рис. 6) — 4,8—7,8 мас. % (або 0,06—0,1 ф. о. Zn).

У карбонатному оніксі, крім кальциту, наявні виділення Mg-Ca-Zn карбонату неправильної форми розміром до 50 мкм (рис. 6, 8). Позиція останніх у кальцитовій матриці, як і органічна речовина, має зональний розподіл і приурочена до зон розвитку каль-

Таблиця 1. Хімічний склад (мас. %) і кристалохімічні коефіцієнти кальциту *A* і кальциту *B* карбонатного оніксу з Гаурдацької печери, Туркменістан (за даними мікрозондового аналізу)

Table 1. Chemical composition (wt. %) and crystal-chemical formulae of calcite *A* and calcite *B* from Gaurdatska Cave (Turkmenistan) carbonate onyx

Component	Calcite A						Calcite B						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
CaO	54.39	51.72	52.49	50.6	53.13	58.2	52.64	47.73	48.81	46.83	52.14	50.52	47.75
MgO	—	—	—	—	—	1.11	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	1.26	2.69	3.01	2.99	1.82	2.92	4.8	8.71	6.69	7.76	4.11	5.04	6.53
Total	55.65	54.41	55.5	53.59	54.95	62.23	57.44	56.44	55.5	54.59	56.25	55.56	54.28
Ca	0.98	0.97	0.96	0.96	0.98	0.94	0.94	0.89	0.91	0.9	0.95	0.94	0.91
Mg	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—
Zn	0.02	0.03	0.04	0.04	0.02	0.03	0.06	0.11	0.09	0.1	0.05	0.06	0.09

Примітка. Прочерк — не визначено.

Note. Dash — not determined.

Таблиця 2. Хімічний склад Mg-Ca-Zn карбонату (мас. %) з карбонатного оніксу Гаурдацької печери (Туркменістан) і результати перерахунків складу на формули зі стехіометричними співвідношеннями $\text{AB}(\text{CO}_3)_2$ і $\text{AB}_3(\text{CO}_3)_4$

Table 2. Chemical composition of Mg-Ca-Zn carbonate (wt. %) of carbonate onyx from Gaurdatska Cave (Turkmenistan) and crystal-chemical formulae calculated according to $\text{AB}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{AB}_3(\text{CO}_3)_4$

Component	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ZnO	50.54	52.22	47.2	44.89	52.71	52.88	60.29	57.14	54.25	52.04	56.98	57.67	52.9	51.91	55	53.1
CaO	13.67	11.2	14.27	17.53	6.55	7.28	4.45	5.4	11.48	10.4	6.39	4.33	6.97	10.09	7.35	9.23
MgO	—	—	3.58	4.29	6.94	4.6	4.83	4.73	2.85	5.07	4.93	3.86	5.05	4.16	5.21	5.9
Total	64.21	63.42	65.05	66.71	66.2	64.76	69.57	67.27	68.58	67.51	68.3	65.86	64.92	66.16	67.56	68.2
<i>Crystal-chemical formulae calculated according to $\text{AB}(\text{CO}_3)_2$</i>																
Ca	0.56	0.47	0.55	0.64	0.25	0.29	0.17	0.21	0.43	0.39	0.24	0.18	0.28	0.39	0.28	0.34
Total A	0.56	0.47	0.55	0.64	0.25	0.29	0.17	0.21	0.43	0.39	0.24	0.18	0.28	0.39	0.28	0.34
Mg	—	—	0.19	0.22	0.37	0.26	0.25	0.26	0.15	0.26	0.26	0.22	0.28	0.22	0.28	0.3
Zn	1.44	1.53	1.26	1.14	1.38	1.45	1.58	1.53	1.42	1.35	1.5	1.61	1.45	1.39	1.44	1.35
Total B	1.44	1.53	1.45	1.36	1.75	1.71	1.83	1.79	1.57	1.61	1.76	1.83	1.73	1.61	1.72	1.65
<i>Crystal-chemical formulae calculated according to $\text{AB}_3(\text{CO}_3)_4$</i>																
Ca	1.13	0.92	1.1	1.29	0.5	0.58	0.34	0.42	0.87	0.78	0.49	0.35	0.55	0.78	0.56	0.68
Total A	1.13	0.92	1.1	1.29	0.5	0.58	0.34	0.42	0.87	0.78	0.49	0.35	0.55	0.78	0.56	0.68
Mg	—	—	0.38	0.44	0.74	0.51	0.51	0.51	0.3	0.53	0.52	0.43	0.56	0.45	0.55	0.61
Zn	2.87	2.97	2.51	2.27	2.77	2.91	3.15	3.07	2.83	2.69	2.99	3.22	2.89	2.77	2.89	2.71
Total B	2.87	2.97	2.89	2.71	3.51	3.42	3.66	3.58	3.13	3.22	3.51	3.65	3.45	3.22	3.44	3.32

Примітка. *A* — позиція, заповнена катіонами Ca^{2+} , *B* — позиція, заповнена катіонами Zn^{2+} і Mg^{2+} . Прочерк — не визначено.

Note. *A* — position filled with cations Ca^{2+} , *B* — position filled with cations Zn^{2+} and Mg^{2+} . Dash — not determined.

циту А. За даними мікрозондового аналізу (табл. 2) для Mg-Ca-Zn карбонату характерний вміст, мас. %: ZnO — 45–57; CaO — 4,4–17,5; MgO — 3–5,2. Цей карбонат на відміну від кальциту містить домішку MgO. Відмінність у хімічному складі вказує на наявність саме окремої Mg-Ca-Zn карбонатної фази, а не захоплення в поле аналізу підкладки кальциту під плоскими виділеннями невідомої фази ідентичного хімічного складу.

Отримані результати хімічного складу Mg-Ca-Zn карбонату спробували перерахувати на формули типу $AB(CO_3)_2$, $AB_3(CO_3)_4$.

Mg-Ca-Zn карбонат не може відповідати смітсоніту (*smithsonite*), оскільки останній через значну різницю в розмірах атомів Ca і Zn не утворює з кальцитом твердих розчинів (Liu Xin et al., 2015). Можливе формування обмежених твердих розчинів лише між смітсонітом і родохрозитом, смітсонітом і сидеритом, проте смітсоніт може містити домішку CaO, вміст якої не перевищує 1,5 мас. %. Водночас у виявленому Mg-Ca-Zn карбонаті вміст CaO 4,4–17,5 мас. %.

У структурному типі доломіту (*dolomite*) $AB(CO_3)_2$ є дві позиції катіонів: позиція А, яку займають іони Ca^{2+} , і позиція В, в яку входять менші за розміром іони Mg^{2+} і Zn^{2+} (табл. 2). Іони Mg^{2+} і Zn^{2+} є близькими за розмірами, тому можливі ізоморфні заміщення між ними у позиції В. У групі доломітів описано мінерал мінрекордит (*minrecordite*) з формулою $CaZn(CO_3)_2$ — дуже рідкісний карбонат, уперше описаний (Garavelli, Vurro, Fioravanti, 1982) в зоні окиснення родовища *Tsumeb* (Цумеб, Намібія), пізніше — ще в кількох родовищах світу. Проте хімічний склад Mg-Ca-Zn карбонату з Гаурдацької печери суттєво відрізняється

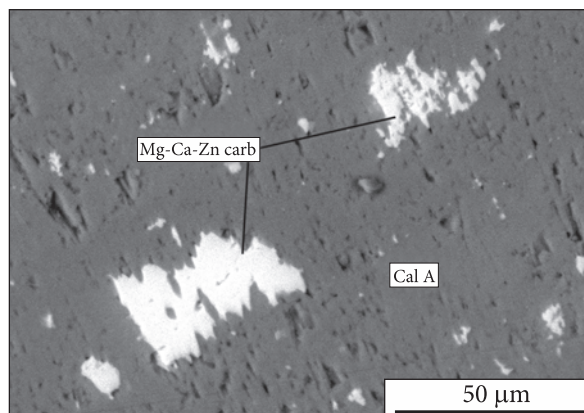


Рис. 8. Виділення Mg-Ca-Zn карбонату (Mg-Ca-Zn carb) в кальциті з низьким вмістом ZnO (Cal A), карбонатний онікс із Гаурдацької печери (Туркменістан). BSE зображення в растровому електронному мікроскопі

Fig. 8. Grains of Mg-Ca-Zn carbonate (Mg-Ca-Zn carb) in calcite with low ZnO content (Cal A), carbonate onyx of Gaurdatska Cave (Turkmenistan). BSE image

від мінрекордиту (табл. 3): співвідношення ZnO/CaO в останньому становить 1,45, тоді як у досліджуваному зразку вміст ZnO суттєво вищий за вміст CaO (співвідношення ZnO/CaO становить 2,5–13,5); Mg-Ca-Zn карбонат містить значну домішку MgO, яка у мінрекордиті відсутня. Згідно перерахунку хімічного складу досліджуваного зразка на формулу мінералу структури типу доломіту, Ca займає 0,17–0,64 ф. о., тоді як Zn і Mg — 1,4–1,8 ф. о., що не відповідає стехіометрії $Ca(Zn,Mg)(CO_3)_2$.

Також була спроба перерахунку хімічного складу Mg-Ca-Zn карбонату на формулу мінералу зі структурою типу $AB_3(CO_3)_4$ (див. табл. 2), де позиція А зайнята іонами Ca^{2+} , позиція В — іонами Mg^{2+} і Zn^{2+} . У трьох аналізах з 16 (перші три аналізи в табл. 2) результати перерахунку з незнач-

Таблиця 3. Порівняння хімічного складу невідомого Mg-Ca-Zn карбонату з карбонатного оніксу (Гаурдацька печера, Туркменістан) і мінрекордиту (Цумеб, Намібія), мас. %

Table 3. Comparison of the chemical composition of the unknown Mg-Ca-Zn carbonate from the carbonate onyx (Gaurdatska Cave, Turkmenistan) and minrecordite (Tsumeb, Namibia), wt. %

Component	Minrecordite *	Mg-Ca-Zn carbonate from the carbonate onyx of the Gaurdatska Cave
CaO	24.87	4–14
ZnO	36.09	45–60
MgO	—	0–5.2

Примітка. Прочерк — не визначено; * за даними <https://ruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/minrecordite.pdf>
 Note. Dash — not determined; * according to <https://ruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/minrecordite.pdf>

ними похибками відповідають саме мінералу із загальною формулою $\text{Ca}_{0,92-1,1}(\text{Zn}_{2,51-2,97}\text{Mg}_{0-0,38})(\text{CO}_3)_4$. Похибки можуть вказувати на невідповідність структури. Нині описано лише один мінерал з такими стехіометричними співвідношеннями — гантит (*huntite*) $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, що утворюється під час заміщення магнієвих мінералів (Faust, 1953). Карбонат з формулою $\text{CaZn}_3(\text{CO}_3)_4$ натеper не виявлено і не описано.

У четвертому аналізі (див. табл. 2) у разі перерахунку на формулу $\text{AB}_3(\text{CO}_3)_4$ спостерігається суттєвий надлишок іонів Са (1,29 ф. о.), однак через невідповідність атомних радіусів Ca^{2+} і Zn^{2+} малоімовірно, що Са може входити в позицію В. Решта аналізів не відповідають карбонату з формулою типу $\text{AB}_3(\text{CO}_3)_4$: позиція А зайнята катіонами Ca^{2+} лише на 0,3—0,8 ф. о., катіони Zn^{2+} і Mg^{2+} заповнюють позицію В на 3,2—3,7 ф. о. (Zn — 2,7—3,2; Mg — 0,3—0,74 ф. о. відповідно).

Отже, можна припустити, що виявлений у зразку карбонатного оніксу з Гаурдацької печери Mg-Ca-Zn карбонат є невідомим, не описаним раніше мінералом, що потребує детальніших досліджень (зокрема методами

сучасної електронної та/або раманівської спектроскопії).

Висновки. 1. У результаті комплексних мінералогічних досліджень отримано нові дані про мінеральний склад карбонатних оніксів з Гаурдацької печери (Туркменістан).

2. Рентгеноструктурним методом підтверджено, що карбонатний онікс складений кальцитом. Мікрозондовим аналізом визначено неоднорідність хімічного складу кальциту, яка зумовлена домішкою ZnO у кількості 1—7,8 мас. %.

3. Методом поляризаційної мікроскопії, а також хімічним і рентгеноструктурним аналізами, визначено, що кальцит коричневого забарвлення з карбонатного оніксу містить включення розсіяної органічної речовини. Імовірно, саме вона є причиною алохроматичного забарвлення кальциту в різних відтінках коричневого кольору у натічно-крапельному агрегаті з Гаурдацької печери.

4. У мінеральному складі карбонатного оніксу виявлено раніше невідомий і не описаний Mg-Ca-Zn карбонат. Зроблено припущення, що мінерал належить до структурного типу $\text{AB}_3(\text{CO}_3)_4$, а його ймовірна формула $\text{CaZn}_3(\text{CO}_3)_4$.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Faust, G.T. (1953), *Amer. Mineral.*, Vol. 38, No. 1-2, pp. 4-24.
- Garavelli, C.G., Vurro, F. and Fioravanti, G.C. (1982), *Mineral. Rec.*, Vol. 13, No. 3, pp. 131-136.
- Ghassemi, M.R. and Garzanti, E. (2019), *Geopersia*, Vol. 9, No. 1, pp. 125-140. <https://doi.org/10.22059/geope.2018.265613.648416>
- Lazarev, I.S. and Filenko, G.D. (1976), *Peshchery*, Iss. 16, Perm State Univ., Perm, pp. 45-63 [in Russian].
- [Лазарев, И.С., Филенко, Г.Д. (1976), *Пещеры*. Вып. 16. Пермь. С. 45—63.]
- Liu, Xin; Lu, Xiancai; Liu, Xiandong and Zhou, Huiqun (2015), *Amer. Mineral.*, Vol. 100, No. 1, pp. 172-180. <https://doi.org/10.2138/am-2015-4815>
- Makhrovsky, V.M., Dinzhos, R.V. and Lysenkov, E.A. (2019), *X-ray structural analysis*, Publ. house Ilion, Mykolaiv, 150 p. [in Ukrainian].
- [Махровський, В.М., Дінжос, Р.В., Лисенков, Е.А. (2019), *Рентгеноструктурний аналіз*. Миколаїв: Іліон. 150 с.]
- Maltsev, V.A. and Self, C.A. (1992), *Proc. Univ. Bristol Spelaeol. Soc.*, Vol. 19, No. 2, pp. 117-149.
- Nassau, K. (1978), *Amer. Mineral.*, Vol. 63, pp. 219-229.
- Yablokova, N. (2013), *Fata Morgana Cave (Gaurdakskaya). History of discovery*, Int. Spelaeol. Journ. "Svet", No. 39, pp. 68-78 [in Russian].
- [Яблокова, Н. (2013), *Пещера Фата Моргана (Гаурдакская). История открытия*. Журнал "Свет". № 39. С. 68—78.]

Received 16.10.2024

O.V. Tsilmak, PhD (Geology), Chief Custodian of the Museum's Funds
E-mail: oksana.tsilmak@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0009-0009-5701-2866>

K.A. Burban, Head of the Laboratory
E-mail: katernya.burban@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0009-0002-9961-5680>

U.I. Bornyak, PhD (Geology), Associate Professor
E-mail: ulyana.bornyak@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0000-0003-1214-4821>

Ivan Franko Lviv National University
4, Hrushevsky Str., Lviv, Ukraine, 79005

NEW DATA OF THE CARBONATE ONYX'S MINERAL COMPOSITION
(GAURDATSKA CAVE, TURKMENISTAN) FROM THE YEVHEN LAZARENKO
MINERALOGICAL MUSEUM'S COLLECTION (GAURDATSKA CAVE, TURKMENISTAN)

The results of complex mineralogical studies of carbonate onyx from the Yevhen Lazarenko Mineralogical Museum's collection are given. The structural and textural features of the dripstone type carbonate aggregate were established by the methods of optical and electron microscopy. Polarized light microscopy, chemical and X-ray structural methods revealed that the brown color of carbonate onyx probably is caused by inclusions of organic material in calcite. Microprobe analysis determined the mineral composition and chemical composition of carbonate onyx minerals. The main mineral of carbonate onyx is calcite, which contains 1.0–7.8 wt.% ZnO. In the carbonate onyx, irregularly shaped Mg-Ca-Zn carbonate up to 50 μm in size were also found, the chemical composition of which does not correspond to calcite, dolomite, smithsonite, or minrecordite. It is assumed that based on the stoichiometric ratios of the main components, the unknown Mg-Ca-Zn carbonate may belong to the structural type $\text{AB}_3(\text{CO}_3)_4$ and may be isostructural with hanthite $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, and its probable formula is $\text{CaZn}_3(\text{CO}_3)_4$.

Keywords: calcite, carbonate onyx, chemical composition, Gaurdatska Cave.