УДК 548.4 + 551.2 + 553.493.6/.495

Д.К. Возняк¹, О.О. Крамар², В.М. Бельський¹, В.О. Сьомка¹, С.М. Бондаренко¹, О.А. Вишневський¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34 E-mail: voznyak@igmof.gov.ua

² ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України" 03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34а

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ДІБРОВСЬКОГО REE-U-Th родовища на українському щиті (За Флюїдними включеннями у кварці)

Генезис Дібровського REE-U-Th родовища — показовий приклад формування гідротермальної системи мінералоутворення в результаті прогріву тріщинних вод рідкими СО2-флюїдами. Фаза рідкого СО2-флюїду в мінералоутворювальній системі існувала протягом тривалого часу формування родовища — від високотермобаричних потоків (орієнтовно ≥(1000–1100) °С і ≥(720–760) МПа) до гетерогенної системи "водний розчин + рідкий СО₃флюїд" (до 230—245 °C і ~ 110 МПа й нижче). Серед флюїдних включень, сформованих за участю СО₃-флюїду, важлива роль належить включенням з "шапочкою", виявленим у кварці метасоматично утворених кварцитів. Такі включення утворилися внаслідок проникнення силікатного розплаву в кварц за участю проміжної мінеральної фази ("шапочки"). Вони є лише третьою знахідкою подібних утворень на планеті. Локальні прояви розплаву та утворення таких включень спричинені високотермобаричними потоками рідкого CO₂-флюїду, що надходили зі значної глибини (≥(36—38) км). Його дія була короткочасною, оскільки силікатний розплав за допомогою "шапочок" проникав у кварц на глибину лише до 0,1 мм. Утворення з "шапочкою" мають трубкоподібну форму. Їхня довжина переважно ≤(50—100) мкм, а у перетині зазвичай від 2—5 до 10, іноді до 20 мкм. Товщина "шапочок" від 1-5 до 10 мкм. Трубкоподібні утворення з "шапочкою" заповнені прозорим, безбарвним, переважно оптично ізотропним, імовірно, слабкорозкристалізованим склом. Воно складається переважно лише з SiO₂ (53,59–67,55) і Al₂O₃ (32,45–46,41) (у відсотках від маси, 21 аналіз). "Шапочки" представлені піротином, галенітом, халькопіритом і продуктами його зміни. Під впливом гарячих водних розчинів у зоні тріщинуватості порід Девладівського глибинного розлому відбувається мобілізація і перевідкладання рідкісноземельних елементів, торію, урану. Цьому процесу сприяла гетерогенна мінералоутворювальна система "водний розчин + + CO₂-флюїд".

Ключові слова: Український щит, Дібровське REE-U-Th родовище, вторинні кварцити, флюїдні включення, *РТ*-параметри, потоки CO₂-флюїду, Девладівський глибинний розлом.

Вступ. Серед магматичних, літологічних, структурних, тектонічних, вікових та інших факторів, що визначають локалізацію родовищ у певних місцях земної кори, важливими є фізико-хімічні умови їх формування, визначені за даними вивчення флюїдних включень. Показовою є реконструкція умов формування Дібровського REE-U-Th родовища (родовища Діброва). Важливою складовою цієї інформації є відомості про вторинні включення, що виникли внаслідок проникнення силікатного розплаву у кварц за допомогою проміжної мінеральної фази ("шапочки"). Такі включення скла мають своєрідну будову й відзначаються індикаторними (типоморфними) властивостями [3]. Наявність скла у цих своєрідних утвореннях вказує на те, що висока температура його виникнення швидко спадала, а поширення їх серед крупнокристалічних повністю закристалізованих порід — на локальність

[©] Д.К. ВОЗНЯК, О.О. КРАМАР, В.М. БЕЛЬСЬКИЙ, В.О. СЬОМКА, С.М. БОНДАРЕНКО, О.А. ВИШНЕВСЬКИЙ, 2013

прояву. Достовірна реконструкція умов формування Дібровського родовища сприятиме пошуку подібних об'єктів на території Українського щита (УЩ).

Особливості геологічного розвитку району Дібровського REE-U-Th родовища. Дібровське REE-U-Th родовище локалізоване на Вовчанському виступі у північно-східній частині Приазовського мегаблоку УЩ на невеликій відстані від його східного схилу (рис. 1). На стадії підрахунку перспективних ресурсів урану, торію і рідкісноземельних елементів (у першу чергу лантану і церію) можна вважати, що рудний об'єкт, локалізований на Дібровській ділянці, відповідає промисловому родовищу комплексних руд.

Головною рудоконтролювальною структурою родовища є Девладівська мантійно-корова глибинна зона розломів субширотного простягання [7, 11]. За геолого-геофізичними даними, вона перетинає три мегаблоки УЩ — Приазовський, Середньопридніпровський та Інгуло-Інгулецький (Інгульський) і простежена зі сходу на захід майже на 500 км. Потужність зони становить кілька десятків кілометрів. Родовище безпосередньо приурочене до Дібровської гілки розломної зони. Її загальна потужність дорівнює кільком сотням метрів, а окремих швів — 10—30 м.

Особливості формування Дібровського REE-U-Th родовища описані у низці робіт [7, 10, 11, 14, 15 та ін.]. Погляди дослідників на генезис родовища різні.

О.О. Крамар і В.М. Кулібаба [10, 11] стверджують, що рудовмісні кварцити разом з іншими теригенно-осадовими породами, що виповнюють Дібровську брахіскладку, відповідають самостійній дібровській світі палеопротерозойського віку [9]. Брахіскладка має овальну форму, ширину до 2 км і витягнута з півночі на південь майже на 4 км. Північне рудовмісне крило брахіскладки було поставлено "на голову" внаслідок тектонічних рухів зони Дібровського скиду — складового елементу Девладівської глибинної зони розломів. Формування промислових поліхронно-полігенних комплексних руд Дібровського REE-U-Th родовища почалося з виникнення древнього первинного зруденіння седиментаційнодіагенетичного типу. Пізніше осадові породи в результаті метаморфізму амфіболітової фації були перетворені на рудовмісні кварцити. В межах активних і проникних тектонічних зон під впливом потоків флюїдів відбувалася їх подальша трансформація.

В.О. Сьомка зі співавторами [14, 15] пов'язують формування родовища з мезоархейськими апліт-пегматоїдними гранітами дібровського типу зони зчленування Приазовського мегаблоку з Дніпровсько-Донецькою западиною. Вони вважають, що дібровська світа не є метатеригенним утворенням, оскільки вона поширена лише у північній частині Дібровського гранітного купола й у її складі немає кластогенних уламків.

За підвищеним вмістом лугів згадані граніти віднесені до сублужного типу, з яким пов'язуються утворення середньо- й низькотемпературних REE-U-Th родовищ. Проведені мінералого-петрографічні й ізотопно-геохімічні дослідження дозволили авторам вважати, внаслідок магматичної диференціації ЩО апліт-пегматоїдних гранітів, збагачених кремнеземом, лугами і леткими відбувається накопичення REE, U i Th у залишкових розплавах, з яких формуються жильні тіла аплітів і пегматитів з турмаліном. Основна маса зазначених елементів сконцентрована в акцесорних мінералах — цирконі й монациті. На постмагматичному етапі під дією залишкових розчинів відбувається кислотне вилуговування пегматитів та аплітів і формування рудоносних метасоматичних або вторинних кварцитів. Рудні тіла, на їхню думку, приурочені до кон-



Рис. 1. Розташування Дібровського REE-U-Th родовища на Приазовському мегаблоці Українського щита *Fig. 1.* Location of the REE-U-Th Dibrova deposit in the Azov megablock of the Ukrainian Shield

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2013. 35, № 4



Рис. 2. Форма трубкоподібних утворень скла з "шапочкою" у кварці (Q) вторинного кварциту Дібровського REE-U-Th родовища: a, b — поодинокі й c—e — численні індивіди. Трубкоподібні утворення скла петлеподібної форми (d, e). Прямокутниками виділені ділянки скла і "шапочки", підготовлені для електронно-зондового хімічного аналізу (b). Стрілками позначені "шапочки"; пунктиром виділені контури тріщин, з яких починають свій ріст утворення з "шапочкою". На врізці (e) представлено зроблений за фотографією рисунок спіралеподібного включення з "шапочкою" навколо зерна монациту (Mon). Оптичний мікроскоп, прохідне світло

Fig. 2. A form of tubiform formations of glass with "hat" in quartz (Q) of secondary quartzite of the REE-U-Th Dibrova deposit: a, b — single and c—e — numerous individuals. Tubiform formations of loop-shaped glass (d, e). Rectangles isolate the areas of glass and "hat" prepared for electron probe chemical analysis (b). The arrows marked "hat", dotted lines marked cracks from which formations with "hat" started their growth. On the insert e the picture is shown drawn by the photo of the spiral inclusion with "hat" around monazite grain (Mon). Optical microscope, transmitted light

тролювальних кільцевих розломів, що утворились у процесі остигання гранітної магми.

Автори вважають, що Дібровське родовище належить до нового генетичного типу комплексного REE-U-Th зруденіння, вперше виявленого в докембрії УЩ.

А.А. Калашник й А.В. Кузьмін [7] дотримуються думки, що джерелом рудної речовини Дібровського рудопрояву є мантія. Рудні компоненти рудопрояву транспортувалися геохімічно специфічними висхідними потоками флюїдів з глибин мантії по розлому мантійного проникнення — Девладівському. Але вони підтримують гіпотезу й про генетичний зв'язок рудопрояву з Дібровським гранітним масивом і про те, що рудні тіла контрольовані

кільцевими розломами, що утворилися "у процесі остигання гранітної магми".

Об'єкт дослідження — флюїдні включення, що брали участь у формуванні вторинних кварцитів Дібровського REE-U-Th родовища. Основну увагу приділено включенням, що утворилися внаслідок проникнення розплаву в кварц за участю проміжної мінеральної фази ("шапочки"). Вперше вони згадані у роботі [3].

Термін "флюїд" використано нами у його широкому значенні — це будь-яке мінералоутворювальне середовище з малою динамічною в'язкістю (газ, рідина, розплав). Автори роботи дотримуються двочленного генетичного поділу флюїдних включень та інших тер-



Рис. 3. Облямівки скла (вказано стрілками) навколо зерен піротину (Prh) (*a*, *b*) у кварці (Q) вторинного кварциту Дібровського родовища. Від одного з зерен (*c*) відходять утворення з "шапочкою" (вказано стрілками): *a*–*c* – включення у прохідному світлі оптичного мікроскопа; *d*, *e* – PEM-зображення включень (сканувальний мікроскоп *JSM*-6700*F*); Руг – пірит, Gl – скло

Fig. 3. Rims of glass (indicated by arrows) around the pyrrhotine (Prh) grains (*a*, *b*) in quartz (Q) of secondary quartzite of the Dibrova deposit. The formations with "hat" (indicated by arrows) derive from one of the grains (*c*): a-c – transmitted light optical microscope; *d*, *e* – SEM images of inclusions (scanning microscope JSM-6700F); Pyr – pyrite, Gl – glass



Рис. 4. РЕМ-зображення включень скла (Gl), "шапочки" яких представлені піритом (Pyr), піротином (Prh), халькопіритом (Chal), галенітом (Gal), у кварці (Q) вторинного кварциту Дібровського родовища (сканувальний мікроскоп *JSM*-6700*F*)

Fig. 4. SEM-image of glass (Gl) inclusions with pyrite (Pyr), pyrrhotine (Prh), chalcopyrite (Chal) and galena (Gal) "hats", in quartz (Q) of secondary quartz-ite of the Dibrova deposit (scanning microscope JSM-6700F)

мінів їх опису у тлумаченні Г.Г. Леммлейна [12] й В.А. Калюжного [8].

d

10 µm

Методи дослідження. Пошук і вивчення флюїдних включень здійснено у полірованих з обох сторін пластинках породи з використанням стереомікроскопа типу SZM-45T2 і поляризаційного мікроскопа Polmi (Karl Zeiss Jena). Фотографували об'єкти за допомогою цифрового апарата Power Shot A630 (Canon), закріпленого на окулярі мікроскопів. Растрові знімки й хімічний склад речовини включень отримували на сканувальному мікроскопі *JSM*-6700*F* з енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED* 2300 (*Jeol*) (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, О.А. Вишневський). Температуру фазових змін вмісту включень визначали за допомогою кріокамери з точністю $\pm 0,2$ °С і термокамери (± 20 °С) [2].

Включення з "шапочкою" на Дібровському родовищі виявлені лише у кварці вторинних кварцитів. Показово, що й на інших місцях поширення на УЩ [4, 6] вони також приурочені лише до кварцу.

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2013. 35, № 4

Будова, форма, розміри і вміст включень з "шапочкою". Включення мають видовжену трубкоподібну форму й характерну будову: їхні вершини (головки) завжди вкриті тонкою пластинкою речовини, що переважно не просвічує у прохідному світлі (рис. 2). Оскільки ця непрозора пластинка розташована між матрицею кристала-господаря і вмістом включення, вона отримала назву проміжної мінеральної фази [3] — "шапочки". Розміри й форма її, як правило, відповідають величині й формі поперечного перетину включень. Така залежність вказує, що вміст включення проникав у кварц за допомогою проміжної мінеральної фази [3, 4, 6]. Включення з "шапочкою" заповнені прозорою, безбарвною, зазвичай оптично ізотропною речовиною, показник заломлення якої більший за показник кварцу. Вона, найімовірніше, відповідає силікатному склу. Довжина включень з "шапочкою" у кварці Дібровського родовища переважно ≤50— 100 мкм, перетин — від 1—5 до 10, іноді до 20 мкм. Здебільшого у кварці трапляються поодинокі включення, проте іноді їхня кількість сягає 5-7 і більше індивідів, скупчених навколо зерен монациту й піротину (рис. 3). Речовина включень нерівномірно пориста (рис. 4). Прикметно, що на Дібровському родовищі включення скла з "шапочкою" часто утворюють одне ціле з речовиною тріщин. Вона відповідає мінеральному агрегату, що виник внаслідок розкристалізації й заміщення скла (рис. 2). У цих випадках такі утворення, а вони переважають, не відповідають сенсу терміну "включення", оскільки вони не повністю ізольовані з усіх боків у кварці (або так можна передбачати). Товщина речовини у тріщині переважно до 2—3 мкм, іноді більше.

Трубкоподібні утворення з "шапочкою" за формою здебільшого близькі до прямолінійних. Іноді вони бувають складнішими, утворюються навіть петле- або спіралеподібні індивіди (рис. 2, *e*). Тоді напрямок росту включень у процесі проникнення розплаву в кварц міг змінитись навіть на протилежний. Спіралеподібна форма індивіда, ймовірно, повторює дефектну структуру росту кристала кварцу.

Включення з "шапочкою" Дібровського родовища за формою і будовою подібні до раніше виявлених включень на Майському родо-

Number of		E.	<u> </u>	DL	C	Marcal	a. r.	
inclusion	analysis	analysis		Po	PD S		S/Fe	
4-4	1	58,1	0	0	41,9	Pyrrhotine	1,26	
4-4	2	44,48	0	0	55,52	Pyrite	2,18	
4-4	3	43,16	0	0	56,84		2,29	
4-4	4	57,89	0	0	42,11	Pyrrhotine	1,27	
4-4 <i>a</i>	7	58,5	0	0	41,5		1,24	
4-4 <i>a</i>	8	58,37	0	0	41,63	"	1,24	
1-5 <i>b</i>	37	59,21	0	0	40,79		1,19	
1-6 <i>b</i>	42	59,24	0	0	40,76	"	1,19	
1-6 <i>b</i>	44	44,79	0	0	55,21	Pyrite	2,15	
D-35a	48	61,94	0	0	38,06	Pyrrhotine	1,07	
1-5b	38	58,88	0	0	41,12	"	1,21	
D-1c	16	64,95	0	0	35,05		0,94	
D-6b	22	60,68	0	0	39,32		1,13	
D-5a	23	32,25	35,63	0	32,02	Chalcopyrite	_	
D-35b	52	29,93	36,2	0	33,87		_	
D-35b	53	30,2	35,6	0	34,2		_	
1-6 <i>b</i>	43	30,96	33,97	0	35,07	"	_	
1-6 <i>b</i>	48	30,37	34,21	0	35,42	"	_	
D-35a	47	3,61	0	79,67	16,72	Galena	_	
1-6 <i>b</i>	47	1,97	1,86	80,15	16,01	"	_	

Таблиця 1. Хімічний склад "шапочок" у кварці вторинних кварцитів Дібровського REE-U-Th родовища, у % від маси Table 1. The chemical composition of "hats" in quartz of secondary quartzite of the REE-U-Th Dibrova deposit, in % of weight

Примітка. а. г. — атомні співвідношення.

N o t e. a. r. – atomic ratios.

вищі золота Голованівської шовної зони УЩ [6] і сподумен-петалітовому родовищі Надія Інгульського мегаблоку УЩ [4].

Форма, розміри, хімічний склад "шапочок". Форма і розміри "шапочок" зазвичай відповідають формі і розмірам поперечного перетину вмісту включень (рис. 4). Іноді на кінцевій стадії формування включень розміри "шапочки" зменшуються. Але при цьому зменшується й поперечний переріз скла включень. Товщина проміжної мінеральної фази включень у кварці — від 2—5 до 10 мкм. Вона трохи більша, ніж на інших об'єктах поширення включень з "шапочкою" (від 1—2 до 2—4 мкм) [4, 6].

"Шапочки" за хімічним складом відповідають піротину, галеніту, халькопіриту (табл. 1), продуктам заміщення халькопіриту (рис. 5; табл. 2, ан. 24, 26). У прохідному світлі "шапочка" залишається непрозорою (рис. 5, *b*) і під час заміщення халькопіриту, залишок якого зберігся у лівій частині "шапочки" (рис. 5, *a*). У цьому процесі заміщення брала участь силікатна складова. Кількість мінералів, що формують "шапочки" на Дібровському родовищі, більша, ніж на інших об'єктах.

Хімічний склад вмісту утворень з "шапочкою". Скло включень з "шапочкою" відповідає силікатній речовині (табл. 2), що складена лише



Рис. 5. "Шапочка" включення скла (Gl, ан. 25, табл. 2) представлена халькопіритом (Chal, ан. 23, табл. 1) і продуктами його зміни (ан. 24, 26, табл. 2): *а* — РЕМ зображення включення (сканувальний мікроскоп *JSM*-6700*F*); *b* — те саме включення у прохідному світлі оптичного мікроскопа

Fig. 5. "Hat" of glass inclusion (G1, an. 25, Table 2) presented by chalcopyrite (Chal, analysis 23, Table 1) and products of its changes (an. 24, 26, Table 2): a - SEM-image (scanning microscope JSM-6700F); b - idem inclusion in the transmitted light of optical microscope

 SiO_2 (53,59—67,55) і Al_2O_3 (32,45—46,41), (у відсотках від маси), іноді Na_2O і K_2O (ан. 27, 29). Воно за хімічним складом суттєво відрізняється від вмісту включень з "шапочкою", виявлених у інших місцях [3].

Хімічний склад скла, що виповнює тріщини близький до складу скла включень з "шапочкою" (табл. 3). Іноді скло тріщин зазнає роз-

Таблиця 2. Хімічний склад вмісту утворень з "шапочкою" у кварці вторинних кварцитів REE-U-Th родовища Діброва, у % від маси *Table 2.* The chemical composition of content of formations with "hat" in quartz of secondary quartzite of the REE-U-Th Dibrova deposit, in % by weight

Number of		41.0	SiO	50	FO	0-0	K O	N
inclusion	analysis	Al_2O_3	SIO ₂	SO ₃	FeO	CuO	K ₂ 0	Na ₂ O
1-1 <i>a</i>	30	45,39	54,61	_	_	_	_	_
1-1 <i>a</i>	31	46,03	53,97	_	_	_	_	_
1-1 <i>a</i>	32	45,33	54,67	_	_	_	_	—
D-1c	17	41,12	58,88	_	_	_	_	_
D-35a	49	46,27	53,73	_	_	_	_	_
D-35a	50	46,13	53,87	_	_	_	_	_
D-35a	51	45,77	54,23	_	_	—	_	—
D-35b	54	45,39	54,61	_	_	_	_	—
D-35b	55	46,22	53,78	_	_	_	_	_
D-35b	56	45,32	54,68	_	_	_	_	_
D-5a-1	27	43,28	52,41	_	_	_	_	4,32
D-5a-1	28	45,85	54,15	_	_	—	_	—
D-5a-1	29	45,78	53,49	_	_	_	0,74	—
D-5a	25	45,73	54,27	_	_	_	_	_
D-5a	24	42,69	49,75	3,46	2,24	1,86	_	—
D-5a	26	33,13	38,03	11,95	8,55	8,34	_	
1								

Num	ber of	41.0	5:0	K O	No O	6-0	6-0	E-O
inclusion	analysis	$\operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3$	5102	K ₂ 0	Na ₂ O	CaO	Cr_2O_3	FeO
4-1 <i>a</i>	15	44,42	54,9	0,67	_	_	_	_
4-1 <i>a</i>	16	44,44	54,64	0,92	_	_	_	_
4-1 <i>a</i>	17	37,65	50,09	_	_	12,27	_	_
4-1 <i>b</i>	18	31,52	67,6	0,88	_	_	_	_
4-1 <i>b</i>	19	24,6	37,58	1,38	_	30,21	6,23	_
4-1 <i>b</i>	20	33,52	40,86	1,88	2,03	18,88	2,83	_
4-1 <i>b</i>	21	29,76	55	1,87	_	2,02	9,09	2,25
4-6	22	46,38	53,62	_	_	_	_	_
4-6	23	43,4	56,6	_	_	_	_	_
4-6	24	44,52	54,42	1,06	_	_	_	_
4-6	25	44,33	55,67	_	_	_	_	_
4-6 <i>a</i>	26	44,52	55,48	_	_	_	_	_
4-6 <i>a</i>	27	45,97	54,03	_	_	_	_	_
1-5 <i>b</i>	39	40,15	57,3	1,14	_	_	_	1,42
1-5 <i>b</i>	40	47,02	52,98	_	_	_	_	_
1-5 <i>b</i>	41	45,16	54,84	_	_	_	_	_
1-6 <i>r</i>	51	45,93	54,07	_	_	_	_	_
1-6 <i>r</i>	52	45,77	54,23	_	—	—	_	_
D-1b	18	44,53	52,42	3,06	—	_	_	_
D-1b	19	45,66	53,42	0,91	—	—	—	_

Таблиця 3. Хімічний склад вмісту тріщин, що пов'язані зі включеннями з "шапочкою" у кварці вторинних кварцитів REE-U-Th родовища Діброва, у % від маси *Table 3.* The chemical composition of the content of cracks associated with the inclusions with "hat" in quartz of secondary quartzite of the REE-U-Th Dibrova deposit, in % by weight

кристалізації й заміщення, що відбилося на його хімічному складі.

Хімічний склад скла "облямівок" навколо зерен піротину — це переважно SiO₂ і Al₂O₃

Таблиця 4. Хімічний склад облямівок навколо сульфідних мінералів у кварці вторинних кварцитів Дібровського REE-U-Th родовища, у % від маси Table 4. The chemical composition of sulfide minerals framings in quartz of secondary quartzite of the REE-U-Th deposit, in % by weight

Number of					
inclusion		analysis	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
	4-4	5	43,49	48,43	
	4-4 <i>a</i>	9	52,83	47,17	
	4-4 <i>a</i>	10	53,56	46,44	
	D-6b	20	45,55	54,45	
	D-6b	21	45,95	54,05	
	1-6 <i>b</i>	45	46,24	53,76	
	1-6 <i>b</i>	46	46,66	53,34	
	1-6 <i>b</i> 1	49	46,04	53,96	
	1-6 <i>b</i> 1	50	45,92	54,08	
	1				

П р и м і т к а. У включенні 4-4, ан. 5 виявлені також К₂О (4,17 %) та FeO (3,91 %).

N o t e. K_2O (4.17 %) and FeO (3.91 %) were found in inclusion 4-4, analysis 5.

(табл. 4), співвідношення між якими ідентичні до співвідношень у заповнювачі тріщин і включень з "шапочкою" (табл. 2).

Обговорення результатів дослідження. Співавтори цієї роботи мають різні погляди щодо умов формування REE-U-Th родовища Діброва, тому тут немає сенсу дискутувати з цього приводу. Безумовно, має відбутися розлога дискусія стосовно генезису родовища з використанням результатів дослідження флюїдних включень.

Реконструкція *PT*-умов формування вторинних кварцитів Дібровського REE-U-Th родовища за флюїдними включеннями у кварці ґрунтується на таких трьох реперних точках. Ці точки обґрунтовуються різними методами відтворення *PT*-параметрів мінералоутворення за флюїдними включеннями. Їхній опис наведено у послідовності появи флюїдів: від ранніх до пізніших. Положення першої реперної точки не викликає сумніву, оскільки в її основі лежать первинні флюїдні включення. Формування вторинних включень з "шапочкою" (друга реперна точка) відбулося, найімовірніше, до появи гетерогенної мінералоутворювальної системи "водний розчин + рідкий

СО₂-флюїд", оскільки серед включень, що її представляють, не виявлено розтрісканих.

Перша реперна точка реконструкції умов мінералоутворення отримана за первинними включеннями CO_2 -флюїду, що "поприлипали" до голчастих виділень силіманіту в кварці. Густина рідкого CO_2 -флюїду дорівнює 0,82— 0,87 г/см³ [1]. *РТ*-параметри точок перетину ізохор CO_2 -розчину первинних включень, з лінією розділу поля андалузиту і силіманіту на діаграмі стану системи "кіаніт — андалузит силіманіт" (рис. 6) вказують, що формування вторинних кварцитів родовища відбувалося за температури \geq (400—420) °C і тиску \geq (220— 240) МПа за участю рідкого CO_2 -флюїду, густина якого складала 0,82—0,87 г/см³ [1].

Друга реперна точка узагальнює непросту реконструкцію умов формування вторинних включень з "шапочкою", що мають індикаторне (типоморфне) значення [3]. Максимальні значення *PT*-параметрів потоку CO_2 -флюїду, що брав участь у проникненні силікатного розплаву у кварц за участю мінералів "шапочки", складають орієнтовно \geq (1000—1100) °C і \geq (720—760) МПа. У породі такі високі значення *PT*-параметрів проявляються локально [2], тобто в тонких тріщинах, по яких з великою швидкістю рухалися високотермобаричні потоки рідкого CO_2 -флюїду. Швидке охолодження невеликої маси утвореного розплаву призводить до утворення скла.

На методі визначення *PT*-параметрів мінералоутворення за включеннями з "шапочкою" зупинимося детальніше. Звертаємо увагу, що лише реконструкція умов формування включень з "шапочкою" у кварці Майського родовища золота дозволила однозначно стверджувати, що проникнення силікатного і карбонатного розплавів у кварц відбулося за участю "шапочок" (тонких пластинок золота 992 проби) за високих *PT*-параметрів CO₂-флюїду [6]. Виявилось, що вони приурочені виключно до залікованих тріщин з дочірніми включеннями золота навколо розтрісканих включень золота в кварці. *PT*-параметри розтріскування включень золота — понад 1112 °C і 820 МПа [2].

Оскільки всі утворення з "шапочкою" мають однакову будову, розміри та наповнення, то можна стверджувати, що й сформувалися вони аналогічно. Тому на всіх геологічних об'єктах, де виявлені включення з "шапочкою", слід шукати короткочасних проявів високих температури і тиску флюїдного потоку.



Рис. 6. Перетин ізохор CO₂ (0,82—0,87 г/см³), що відповідають густині CO₂-флюїду первинних включень, "прилиплих" до голчастих кристалів силіманіту, з діаграмою стану системи "андалузит — силіманіт кіаніт". *РТ*-параметри точки перетину вказують, що консервація включень силіманіту в кварці (утворення силіманіт-кварцової мінералізації) відбувалася за \geq (400—420) °C та \geq (220—240) МПа

Fig. 6. The intersection of isochors of CO₂ (0.82–0.87 g/cm³) corresponding to the density of CO₂-fluid of primary inclusions, "adhering" to the needle-like crystals of sillimanite, with chart of the system "andalusite — sillimanite — kyanite". *PT*-parameters of the intercept indicates conservation of sillimanite inclusions in quartz occurred at \geq (400–420) °C and \geq (220–240) MPa

У виявлених випадках вони відповідали рідкому CO₂-флюїду.

Вторинні включення скла з "шапочкою" трапляються дуже рідко. Дібровське родовище — третій (після Майського [6] і сподуменпеталітового родовища Надія [4]) геологічний об'єкт УЩ, де вони були виявлені.

За хімічним складом силікатне скло включень (або утворень) з "шапочкою" Дібровського родовища суттєво відрізняється від раніше вивчених [3]. Примітивний склад його скла вказує, що воно було генероване потоком високотермобаричного CO₂-флюїду шляхом плавлення силіманіту й кварцу.

Велика швидкість високотермобаричних потоків рідкого CO_2 -флюїду викликатиме підвищення його температури внаслідок тертя CO_2 -флюїду зі стінками тріщин, тобто в місці зародження температура потоку, імовірно, могла бути нижчою. Питання потребує уважного розгляду та оцінки. Проте, з іншого боку, адіабатичне розширення CO_2 -флюїду понижатиме його температуру. Оскільки дія цих двох факторів є протилежною, то їх впливом, імовірно, можна знехтувати.

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2013. 35, № 4



Рис. 7. Розтріскане зерно піротину у кварці вторинного кварциту Дібровського родовища. Стрілками окреслено периферію клиноподібної залікованої тріщини з включеннями. Оптичний мікроскоп, прохідне світло

Fig. 7. Cracked grain of pyrrhotine in quartz of secondary quartzite of Dibrova deposit. The arrows show the periphery of healed sphenoidal cracks with inclusions. Optical microscope, transmitted light

Реконструкція *РТ*-параметрів утворення включень скла з "шапочкою" у кварці родовища Діброва грунтується на: 1 — знахідках включень рідкого CO_2 -флюїду гомогенного походження; 2 — вмісті включень, що представлений склом, місцями частково зміненим; 3 присутності облямівок скла навколо деяких зерен піротину, монациту в кварці; 4 — розтріскуванні мінеральних включень (піротину, монациту) (рис. 7).

1. У кварці (св. 74, гл. 171,3 м) виявлені вторинні включення рідкого CO_2 -флюїду, густина яких дорівнює 1,0 г/см³ (*T*г = -14,7 ± 0,2 °С, а *T*п.т. = -57,0 ± 0,2 °С). Найімовірніше, вони відповідають густині CO_2 -флюїду високотермобаричних потоків, що брали участь у формуванні включень скла з "шапочкою" на Дібровському родовищі. Близькі значення густини включень CO_2 -розчину (~1,0 г/см³) трапляються і на інших об'єктах УЩ, де проявилася дія високотермобаричних потоків CO_2 -флюїду й виявлені включення з "шапочкою" [4, 6].

2. Візуально плавлення скла утворень з "шапочкою" під час нагрівання до 1100 °С не вдалося зафіксувати, хоча їх вигляд до й після нагрівання помітно змінився [5].

3. Навколо зерен піротину та монациту в кварці іноді трапляються "облямівки" прозо-

рої речовини (рис. 3), які можна було б прийняти за реакційні, тобто такі, що утворилися на контакті мінералів за високих значень *PT*-параметрів мінералоутворення. Проте за хімічним складом (табл. 4) вони аналогічні до скла включень з "шапочкою". Тому очевидно: такі облямівки виникли внаслідок того, що силікатний розплав по тріщинах потрапив у простір між мінералами. Оскільки від облямівок іноді відходять індивіди скла з "шапочкою" (рис. 2, *e*; 3, *c*), то на скло впливали високі температура і тиск. Проте самі мінерали, навколо яких виявлені "облямівки", не зазнали плавлення.

4. Деякі включення піротину розтріскані: у залікованих тріщинах розриву навколо них розташовані дочірні включення (рис. 7). Вони утворилися за підвищених значень *PT*-параметрів мінералоутворення.

Наведені вище факти дозволяють лише оцінити значення *PT*-параметрів силікатного розплаву, що проникав у кварц по тріщинах і за допомогою "шапочок" формував своєрідні вторинні включення. Його стан визначений *PT*-параметрами однієї з точок на ізохорі CO₂ густиною 1,0 г/см³. За температури 1000—1100 °С тиск відповідає 720—760 МПа, якщо ж мінерал "шапочки" у процесі проникнення силікатного розплаву у кварц перебував у рідкому стані, то його температура була більшою за температуру плавлення піротину "шапочки" (1180 °С), а тиск становив ≥870 МПа.

Третя реперна точка дозволяє з високою точністю відтворити РТ-параметри мінералоутворення за вторинними включеннями, що сформувалися з гетерогенної системи "водний розчин + рідкий СО₂-флюїд". Температура водного розчину — 230—235, 240—245 °С. Густина сингенетичних до них включень рідкого СО₂ складає ~ 0,80 г/см³. Розрахований за цими даними флюїдний тиск дорівнює ~ 110 МПа [5]. Деяке коливання густини рідкого розчину CO₂ включень в одній залікованій тріщині $(T_{\Gamma} = -16 \dots +18; +18 \dots +20 \pm 0,2 \degree C;$ густина змінюється в межах 0,79 ... 0,81 г/см³) вказує, що навіть протягом короткого часу заліковування тріщин у кварці відбуваються незначні коливання флюїдного тиску. Близькі значення Тг водних газово-рідких включень (240— 255 °С) і густини СО₂-розчину (0,731 і 0,688 г/см³) включень у кварці вторинних кварцитів наведені в роботі В.О. Сьомки зі співавторами [15].

Надходження флюїдних потоків CO₂-розчину у водну систему зони тріщинуватості родовища було пульсаційним і визначалося тектоно-магматичними умовами його становлення. *РТ*-умови формування вторинних кварцитів родовища, найімовірніше, змінювалися в напрямку, що відповідає наведеному вище порядку їх опису.

Якщо тиск CO_2 -флюїду в момент консервації включень дорівнював \geq 720—760 МПа, то глибина джерела його надходження була \geq 36—38 км [2, 3]. Потоки CO_2 -флюїду могли потрапити в середовище мінералоутворення Дібровського родовища лише по зонах тріщинуватості порід глибинного розлому. Вони відповідають продуктам дегазації основної або ультраосновної магми [2]. У систему мінералоутворення родовища разом з потоками CO_2 -флюїду могли надходити й інші компоненти.

Породи, що потрапляли у зону тріщинуватості Девладівського розлому, в процесі формування родовища зазнавали змін під впливом гідротермальних розчинів "водний розчин + рідкий СО₂-флюїд".

Хімічний склад нагрітого водного розчину містить іони CO_3^{2-} , HCO_3^{-} , оскільки він перебував у рівновазі з рідкою фазою CO_2 -розчину. Він сприяв утворенню легкорозчинних у воді ураніл-карбонатних комплексних сполук. За наявності геохімічних бар'єрів (піриту, піротину) згадані комплекси розпадаються і відбувається осадження уранових мінералів.

Висновки. 1. Формування Дібровського REE-U-Th родовища відбувалося за участю CO₂флюїду в широкому діапазоні температури й тиску. Його потоки тривалий час пульсаційно надходили в зону тріщинуватості Девладівського глибинного розлому, нагріваючи водний розчин, який перебував у них. Створений таким чином гідротермальний розчин брав участь у становленні родовища за рахунок мобілізації та перерозподілу елементів первісного скупчення мінералів. Тривалість такого потоку визначала генезис родовища — від РТпараметрів формування вторинних кварцитів (≥(400-420) °С і тиску ≥(220-240) МПа), дії високотермобаричного потоку рідкого CO₂флюїду (орієнтовно ≥(1000—1100) °С і ≥(720— 760) МПа) до тривалого існування гетерогенної (водний розчин + рідкий СО₂-флюїд) флюїдної системи за значно нижчих значень *РТ*-параметрів — 230—245 °С, ~110 МПа і менше. Зазначені особливості формування

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2013. 35, № 4

цього об'єкта слід брати до уваги, здійснюючи пошук подібних родовищ на УЩ.

2. Скло включень або утворень з "шапочкою" відповідає силікатній речовині, складовими якої є лише SiO₂ (53,59—67,55) і Al₂O₃ (32,45—46,41) (у відсотках від маси). Воно утворилося внаслідок консервації розплаву, що виник у процесі плавлення силіманіту й кварцу під впливом високотермобаричних потоків CO_2 -флюїду. Вони з великою швидкістю потрапляли у зону тріщинуватості вторинних кварцитів Дібровського родовища. Їхня дія була нетривалою, оскільки силікатний розплав за допомогою "шапочок" проникав у кварц на глибину лише до 0,1 мм.

3. Хімічний склад гідротермального розчину, що перебував у рівновазі з рідким CO_2 флюїдом, містив іони CO_3^{2-} , HCO_3^{-} . Він сприяв перерозподілу і локалізації рудних компонентів, зокрема урану, в процесі формування Дібровського REE-U-Th родовища. Разом з потоками CO_2 -флюїду в середовище мінералоутворення могли надходити й інші компоненти.

4. Дібровське родовище — третій, після Майського родовища золота й сподумен-петалітового родовища Надія, геологічний об'єкт на УЩ, на якому були виявлені вторинні флюїдні включення з "шапочкою" і прояви на них короткочасних високотермобаричних потоків CO₂-флюїду. Інформація про знахідки таких включень у інших місцях планети нам невідома. Назагал, така ситуація, найімовірніше, зумовлена не стільки рідкісністю проявів у природі незвичних умов, за яких виникали ці специфічні включення, скільки тим, що вони залишаються поза увагою дослідників: їх просто не помічають у мінералах.

ЛІТЕРАТУРА

- Бельський В.М. Умови формування REE родовища Діброва (Український щит) за результатами дослідження включень CO₂ гомогенного походження // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 2. — С. 269— 273.
- 2. *Возняк Д.К.* Мікровключення та реконструкція умов ендогенного мінералоутворення. К. : Наук. дум-ка, 2007. 280 с.
- 3. Возняк Д.К., Бельський В.М., Остапенко С.С. Індикаторне значення вторинних флюїдних включень з проміжною мінеральною фазою у кварці // Мінерал. журн. — 2012. — **34**, № 4. — С. 34—40.
- 4. Возняк Д.К., Вишневский А.А., Остапенко С.С., Бондаренко С.Н. Об условиях проникновения силикатного расплава в кварц апоскарнового кварци-

та сподумен-петалитового месторождения Надия (Украинский щит) // VI Междунар. симп. "Минералогические музеи" (Санкт-Петербург, Россия, 17—20 июня 2008 г.). — СПб., 2008. — С. 172—174.

- Возняк Д.К., Крамар О.О., Бельський В.М. Нові визначальні ознаки уран-торій-рідкісноземельного зруденіння на Приазовському мегаблоці Українського щита // Зб. наук. пр. ІГНС НАН України. 2012. Вип. 20. С. 125—129.
- 6. Возняк Д.К., Остапенко С.С., Вишневский А.А., Бондаренко С.Н. Необычные образования силикатного стекла и кальцита вокруг взорванных включений золота в кварце Майского месторождения золота (Украинский щит) // XIII Всерос. конф. по термобарогеохимии совместно с IV симп. APIFIS (Москва, ИГЕМ РАН, 22–25 сент., 2008). — М., 2008. — С. 85–89.
- 7. *Калашник А.А., Кузьмин А.В.* Геолого-структурные особенности Дибровского TR-U-Th рудопроявления // Наук. пр. УкрНДМІ. 2012. № 10. С. 173—185.
- 8. *Калюжний В.А.* Методи вивчення багатофазових включень у мінералах. К. : Вид-во АН УРСР, 1960. 168 с.
- Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (схема та поясн. зап.) / Нац. стратигр. ком. України. — К. : УкрДГРІ, 2004. — 31 с.
- 10. Крамар О.А. Геодинамическая обстановка, структурно-петрологические условия формирования Дибровского уран-ториевого рудопроявления // Междунар. науч.-практ. конф. "Особенности развития минерально-сырьевой базы урана Украины, его добыча и обогащение" : Тез. докл. (15—17 сент. 2009) / Мин. охраны окр. природ. среды Украины, Гос. геол. служба, КП "Кировгеология". — Киев, 2009. — С. 70—75.
- 11. *Крамар О.О., Кулібаба В.М.* Дібровське родовище урану на Приазовському мегаблоці. Особливості будови, структурно-петрологічні умови локалізації та генезис // Геохімія та екологія. 2008. Вип. 16. С. 37—50.
- Леммлейн Г.Г. Классификация жидких включений в минералах // Зап. ВМО. — 1959. — 88, № 2. — С. 137—143.
- 13. *Реддер Э*. Флюидные включения в минералах : В 2 т. М. : Мир, 1987. Т. 1. 558 с.; Т. 2. 632 с.
- 14. Семка В.А., Пономаренко А.Н., Бондаренко С.Н. Новый генетический тип редкоземельно-уранториевого оруденения в Украинском щите // Междунар. науч.-практ. конф. "Особенности развития минерально-сырьевой базы урана Украины, его добыча и обогащение" : Тез. докл. (15—17 сент. 2009) / Мин. охраны окр. природ. среды Украины, Гос. геол. служба, КП "Кировгеология". — Киев, 2009. — С. 76—78.
- 15. Семка В.А., Пономаренко А.Н., Бондаренко С.Н. и др. Дибровское редкоземельно-уран-ториевое мес-

торождение в Приазовском мегаблоке Украинского щита // Геохімія та рудоутворення. — 2010. — Вип. 28. — С. 48—76.

Надійшла 01.08.2013

Д.К. Возняк, О.А. Крамар, В.Н. Бельский, В.А. Семка, С.Н. Бондаренко, А.А. Вишневский

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИБРОВСКОГО REE-U-Th МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА УКРАИНСКОМ ЩИТЕ (ПО ФЛЮИДНЫМ ВКЛЮЧЕНИЯМ В КВАРЦЕ)

Генезис Дибровского REE-U-Th месторождения показательный пример формирования гидротермальной системы минералообразования в результате прогрева трещинных вод жидкими СО₂-флюидами. Фаза жидкого СО₂-флюида в минералообразующей системе существовала на протяжении длительного времени формирования месторождения — от высокотермобарических потоков (около ≥(1000-1100) °С и ≥(720-760) МПа) до гетерогенной системы "водный раствор + жидкий CO₂-флюид" (до 230—245 °С и ~110 МПа и ниже). Среди флюидных включений, образованных при участии СО₂-флюида, важная роль принадлежит включениям с "шапочкой", обнаруженным в кварце вторичных кварцитов. Такие включения образовались вследствие проникновения силикатного расплава в кварц при помощи промежуточной минеральной фазы ("шапочки"). Это третья находка подобных образований на планете. Локальные проявления расплава и образование таких включений вызваны высокотермобарическими потоками жидкого СО2-флюида, поступающими с большой глубины (≥(36-38) км). Его действие было кратковременным, поскольку расплав с помощью "шапочек" проникал в кварц на глубину только до 0,1 мм. Образования с "шапочкой" имеют трубковидную форму. Их длина обычно ≤(50-100) мкм, в поперечнике преимущественно от 2-5 до 10, реже до 20 мкм. Толщина "шапочек" от 1-5 до 10 мкм. Трубковидные образования с "шапочкой" заполнены прозрачным, бесцветным, преимущественно оптически изотропным, вероятно, слабораскристаллизованным стеклом. Оно состоит обычно из SiO₂ (53,59-67,55) и Al₂O₃ (32,45-46,41) (в % от массы, 21 анализ). "Шапочки" представлены пирротином, галенитом, халькопиритом и продуктами его изменения. Под влиянием нагретых водных растворов в зоне трещиноватости пород Девладовского глубинного разлома происходит мобилизация и переотложение редкоземельных элементов, тория, урана. Этому процессу содействовала гетерогенная минералообразующая система "водный раствор + + СО₂-флюид".

Ключевые слова: Украинский щит, Дибровское REE-U-Th месторождение, вторичные кварциты, флюидные включения, *РТ*-параметры, потоки CO₂-флюида, Девладовский глубинный разлом.

D.K. Voznyak, O.O. Kramar, V.M. Belskyy, V.O. Syomka, S.M. Bondarenko, O.A. Vyshnevsky

THE FORMATION FEATURES OF THE REE-U-Th DIBROVA DEPOSIT ON THE UKRAINIAN SHIELD (BY FLUID INCLUSIONS IN QUARTZ)

The genesis of REE-U-Th Dibrova deposit is an illustrative example of formation of hydrothermal systems as a result of warming interstitial water by liquid CO_2 -fluids. Phase of liquid CO_2 -fluid in mineral forming system existed for a long time of deposit formation — from high thermobaric flows (approximately \geq (1000—1100) °C and \geq (720—760) MPa) to heterogeneous system "aqueous solution + + liquid CO₂-fluid" (230—245 °C and ~110 MPa and below). Among the fluid inclusions formed with CO₂, an important role belongs to the inclusions with "hat" detected in quartz of secondary quartzites. They are only the third finding of similar formations on the planet. Such inclusions formed by the penetration of silicate melt in quartz with the participation of intermediate mineral pha-

ses ("hat"). The local signs of melting and formation of such inclusions caused by high thermobaric flows of liquid CO_2 -fluid that came from great depths (\geq (36–38) km). Its effect was short-lived because silicate melt by means of a "hat" penetrated into quartz to the depth of only 0.1 mm. The formations with "hat" have a tubelike form. Their length are preferably $\leq (50-100) \mu m$ and in diameter – from 2-5 to 10, rarely up to 20 µm. Thickness of "hats" from 1-5 to 10 µm. The tubelike formations with "hat" are filled with clear, colorless, mostly optically isotropic, likely poorly devitrified glass. It mainly consists of SiO₂ (53.59–67.55), and Al₂O₃ (32.45–46.41) (in % by weight, 21 analyses). The "hats" are presented of pyrrhotine, galena, chalcopyrite and products of their changing. Hot water solutions in the fractured rocks of the Devladiv deep fault influenced mobilization and redeposited rare earth elements, thorium and uranium. The heterogeneous mineral-forming system "aqueous solution + CO2-fluid" contributed to this process.

Keywords: the Ukrainian Shield, REE-U-Th Dibrova deposit, secondary quartzites, fluid inclusions, *PT*-parameters, CO₂-fluid flows, Devladiv deep fault.