

Д. К. Возняк, С. С. Остапенко, О. А. Вишневський,
С. М. Бондаренко

Про ефект проникнення мінералоутворювального флюїду в кристал за участю фази каталізатора

(Представлено академіком НАН України М. П. Щербаком)

У кварці Майського родовища золота і апоскарнового кварциту літійового родовища “Надія” (Український щит) виявлено незвичні утворення. Вони представлені тонкими (від 2 до 50 мкм) видовженими (до 120–180 мкм) індивідами силікатного скла і кальциту (одна знахідка), вершини яких завжди покриті тонкими (1–4 мкм) пластинками або самородного золота, або самородного бісмуту, або сульфїду заліза ($\text{FeS}_{1,65}$) (один випадок). Проникнення силікатного і карбонатного розплавів у кварц відбувалося за участю вище зазначених фаз, що виконували роль каталізаторів.

Нами виявлено новий механізм проникнення флюїду в кварц Майського родовища золота (Голованівська шовна зона Українського щита (УЩ)) та апоскарнових кварцитів літійового пегматиту “Надія” (західна частина Кіровоградського мегаблока УЩ). Слід підкреслити, що зазначені об’єкти мають спільну рису свого формування: вони зазнали впливу високо-термобаричних потоків CO_2 -флюїду [1–3]. За певних обставин унаслідок їхньої дії виникають незвичні утворення, описання яких розглядається як основа даного повідомлення.

Термін “флюїд” вживається в його широкому значенні як мінералоутворювальне середовище: газ, рідина, розплав. Дослідження проводили за допомогою сканувального мікроскопа JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED 2300 (JEOL, Японія).

Майське родовище золота. Згаданий механізм проникнення флюїду в кварц призвів до утворення видовжених твердих включень різного складу, що приурочені до розтрісканих включень золота, а саме: до тих, у тріщини розриву яких, крім розплаву золота, ззовні потрапляв ще силікатний або карбонатний розплав.

Відзначимо, що: а) вершини згаданих вище утворень завжди покриті тонкими (~ 1 – 2 мкм) пластинками високопробного золота (99,0–100% Au) (рис. 1); б) довжина індивідів таких утворень змінюється від 20 до 180 мкм (переважно 50–60), а в поперечнику — від 2–3 до 4–5 мкм, іноді до 9–12 мкм. При цьому спостерігається обернена залежність між розміром поперечника і довжиною: чим тонші індивіди, тим вони довші (див. рис. 1, а, б); в) форма утворень у поперечному перерізі, яка іноді буває досить складною, відповідає за формою і розмірами пластинкам золота, що вінчають їхні вершини (див. рис. 1, з). Дрібні індивіди в поперечнику мають форму правильних шестикутників; г) більшість індивідів представлена прозорою, безбарвною, оптично ізотропною речовиною, показник заломлення якої більший за кварц. Вона, найімовірніше, відповідає силікатному склу. Виявлено складної в поперечному перерізі форми індивід (див. рис. 1, з), склад якого відповідає кальциту (один випадок). Його розміри в поперечнику значно перевищують величину перерізу видовжених утворень скла і дорівнюють близько 50 мкм.

У монокристалічних зернах прозорого кварцу індивіди скла за видовженням переважно паралельні між собою і оптичній вісі (L_3) мінералу незалежно від розташування заліко-

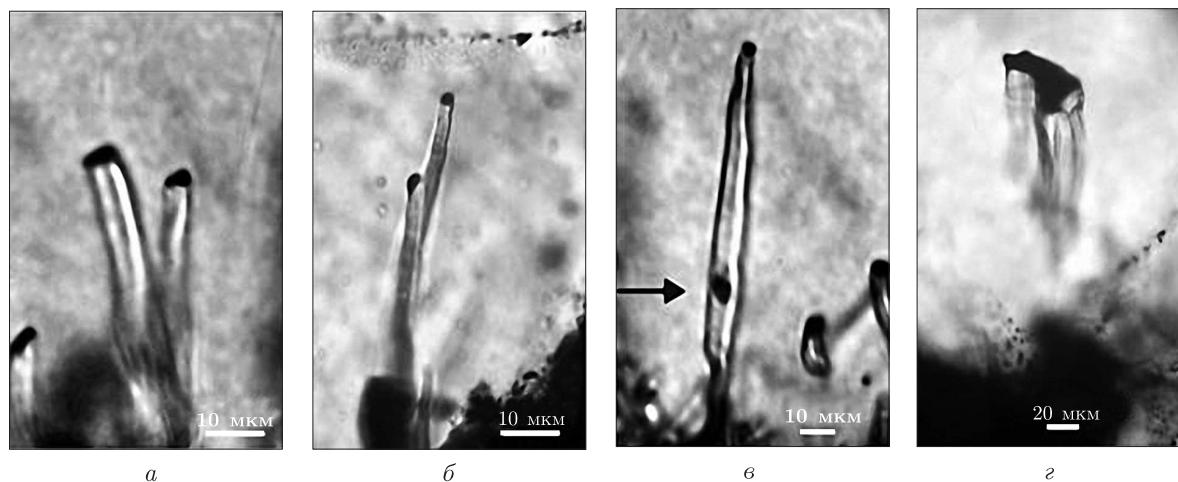


Рис. 1. Видовжені індивіди силікатного скла (а–в) та кальциту (з), вершини яких вінчають пластинки самородного золота (темні ділянки), у кварці Майського родовища золота.

Стрілкою позначено частину пластинки золота, загубленої вершиною індивіда в процесі його формування. Вигляд об'єктів у прохідному світлі

ваних тріщин навколо розтрісканих включень золота. При цьому в одних випадках вони розташовуються по один бік залікованої тріщини, в інших — по обидва.

У складі скла видовжених індивідів переважає SiO_2 (33,33–45,60% за масою) і FeO (33,71–39,48% за масою), у значних кількостях трапляються Al_2O_3 (12,94–17,79% за масою) і MgO (4,99–12,16% за масою) (табл. 1). Карбонат утворення (див. рис. 1, з) представлений кальцитом, оскільки у катіонній частині сполуки міститься лише кальцій (табл. 2).

Таблиця 1. Хімічний склад скла видовжених індивідів, вершини яких покриті пластинками золота (1–6), і виділень скла у залікованих тріщинах (7–9) у кварці Майського родовища золота (св. 6451, гл. 135, 9 м)

Компонент	Номер аналізу								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	33,33	34,27	45,60	43,34	33,74	36,65	34,53	44,80	33,05
Al_2O_3	17,53	17,77	14,48	14,42	17,12	16,83	17,38	12,94	17,79
FeO	36,98	36,68	34,93	33,71	37,38	36,83	36,55	34,35	39,48
MgO	12,16	11,28	4,99	8,53	11,76	9,69	11,54	7,91	9,68
Сума	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблиця 2. Хімічний склад карбонату новоутворення, вершина якого покрита пластинкою золота (1–5), і виділень карбонату в залікованих тріщинах (6–10) у кварці Майського родовища золота (св. 6451, гл. 135, 9 м)

Компонент	Номер аналізу									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca	46,11	46,26	44,04	44,29	46,07	44,69	44,64	7,33	3,54	5,29
Fe	—	—	—	—	—	—	—	47,52	38,44	44,05
Mg	—	—	—	—	—	—	—	7,76	2,78	3,85
Mn	—	—	—	—	—	—	—	2,10	9,35	—
C	10,05	10,01	10,38	11,21	9,71	10,36	9,53	13,05	9,08	9,35
O	43,39	43,73	45,58	44,50	44,22	44,95	45,83	22,25	36,81	37,45
Сума	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

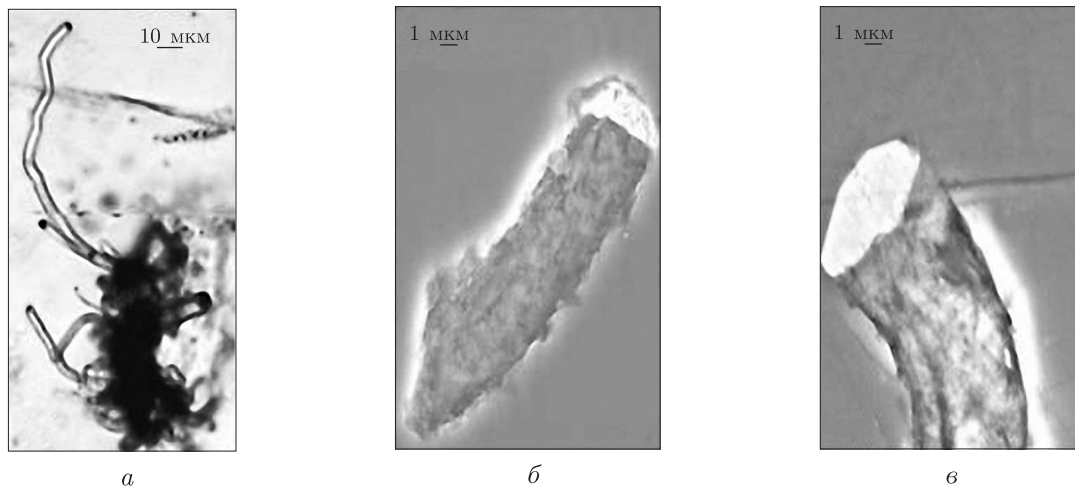


Рис. 2. Форма виділень силікатного скла у кварці апоскарнових кварцитів родовища “Надія”: *a* — загальний вигляд; *б, в* — деталі будови індивідів, вершини яких вінчають пластинки відповідно самородного бісмуту та сульфїду заліза. *Вигляд: a* — у прохідному світлі; *б, в* — РЕМ — зображення індивідів

Скло і карбонат трапляються і в залікованих тріщинах кварцу. За хімічним складом вони майже ідентичні до видовжених утворень скла і карбонату, що пов’язані з розтрісканими вклученнями самородного золота у кварці (див. табл. 1; 2).

Апоскарнові кварцити літєвого пегматиту “Надія”. Досліджувані індивіди незвичних утворень у кварці приурочені до піротин-салітових скупчень, що змінені потоками CO_2 -флюїду. За будовою вони відповідають описаним вище, проте їхні вершини завжди вінчають не тонкі пластинки золота, як у кварці Майського родовища, а самородного бісмуту (переважно) та $\text{FeS}_{1,65}$ (два аналізи, одна знахідка). Товщина цих пластинок дещо більша від попередніх і дорівнює 2–4 мкм.

Зазвичай трапляються одиничні утворення, рідко — скупчення видовжених індивідів (рис. 2, *a*). Їхня довжина дорівнює від 40–70 (переважно) до 120 мкм (одиничні випадки), а в поперечнику — $(4-10) \times (5-13)$ мкм. Форма індивідів часто нагадує ламану пряму лінію. Вони не мають строгого орієнтування стосовно кварцу, проте за видовженням часто наближені до L_3 кварцу. Цю обставину підтверджує форма їхнього поперечного перерізу у вигляді правильного шестикутника. Отже, за формою, розмірами, оптичною ізотропією та розташуванням у кварці вони подібні до видовжених індивідів силікатного скла, що трапляються навколо розтрісканих вклучень золота у кварці Майського родовища, за хімічним складом майже ідентичні (табл. 3). Їхній склад змінюється в таких межах, % за масою: SiO_2 (32,41–47,63); Al_2O_3 (11,10–18,35); FeO (29,74–40,56); MgO (6,90–13,10).

Наповнення трубчастих каналів силікатною речовиною, показник заломлення якої вищий за кварц, не суцільне, а пористе, іноді зональне (див. рис. 2, *б, в*). Ця речовина потребує окремого дослідження.

Обговорення результатів. У сформоване тіло кристала мінералоутворювальний флюїд може потрапити або по тріщинах і зберегтися там у вигляді вторинних вклучень [4], або у процесі його розчинення. Остання дія нерідко супроводжується утворенням каналів, порожнин [5, 6], які у подальшому — вже в процесі росту кристала — можуть законсервувати флюїд [7]. Нами на природному об’єкті виявлено новий механізм проникнення мінералоутворювального флюїду в кристалічну речовину. Він полягає у тому, що рух (пересування)

флюїду в кварці за рахунок його розчинення відбувається лише за умови його контакту з іншими фазами. Такими у кварці Майського родовища є самородне високопробне золото, а у кварці апоскарнового кварциту літійового родовища “Надія” — самородний бісмут та сульфід заліза ($\text{FeS}_{1,65}$), оскільки за ідентичних умов (температури, тиску, хімічного складу) проникнення такого флюїду у кварц за рахунок його розчинення без зазначених фаз не відбувається. Ні золото, ні бісмут не встановлені у хімічному складі речовини досліджуваних утворень, тому зазначені фази, ймовірно, виконували роль каталізаторів.

Відомо, що каталізатори — речовини, які самі участі в хімічних процесах не беруть і не входять до складу кінцевих продуктів, а, впливаючи на них, прискорюють або сповільнюють їхні швидкості. Ця знахідка є певною мірою раритетною, оскільки роль каталізу в геологічних процесах залишається не з’ясованою.

Обов’язковою умовою просування силікатного і карбонатного розплавів у кварці є наявність між ним і флюїдом тонкого прошарку або Au, або Bi, або $\text{FeS}_{1,65}$, тому виникає питання: в чому полягає суть механізму такого руху? Речовина кварцу на контакті із зазначеними фазами за певних значень *PT*-параметрів, найімовірніше, переходить в іонну форму (мікроплавлення). У подальшому вона дифундує або крізь плівку розплаву самородного Bi, або, можливо, через тонкі пластинки Au й $\text{FeS}_{1,65}$ у канали, що виникають упродовж їхнього руху. При неспроможності іонів проходити через такі пластинки, їхнє надходження у канал відбуватиметься вже по периферії цих пластинок, тобто на їх контакт з кварцом. Такий спосіб, найімовірніше, реалізовувався у нашому випадку. Іонна речовина кварцу або повністю виносилася за межі каналів у випадку їхнього заповнення карбонатним розплавом, або частково — для утворень, що заповнювалися силікатним розплавом. У першому випадку, тобто при утворенні кальцитового індивіда, SiO_2 відсутній, а у другому — він становить лише 32,41–47–63% за масою. Слід звернути увагу на те, що хімічний склад скла утворень досить близький на обох досліджуваних об’єктах: 33,33–45,60 та 32,41–47,63% SiO_2 (відповідно Майське родовище та апоскарнові кварцити родовища “Надія”).

Золото у процесі генези досліджуваних індивідів, безумовно, було твердим тілом. На це вказує такий факт: у склі утворень частинка золота, що відділилася від пластинки з вершини індивіда, має прямолінійні окреслення (рис. 1, в). В протилежному випадку розплав золота у силікатному розплаві неминуче набув би форму кульки. Проте на початку процесу проникнення силікатного і карбонатного розплавів у кварц золото перебувало у розплавленому стані, температура якого перевищувала (1112 ± 7) °C, а тиск — (820 ± 120) МПа [8]. Близькі значення *PT*-параметрів потоків CO_2 -флюїду (понад 1200 °C та 870 МПа) зафіксовано і при формуванні апоскарнових кварцитів [2].

Таблиця 3. Хімічний склад силікатного скла індивідів, вершини яких покриті пластинками Bi (1–7) і сульфід заліза (8). Кварц апоскарних кварцитів родовища “Надія” (УЩ)

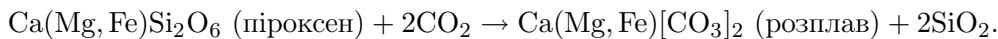
Компонент	Номер аналізу							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	<i>a</i> /7	<i>a</i> /2	<i>a</i> /1	<i>a</i> /3	<i>a</i> /3	<i>a</i> /5	<i>a</i> /2	<i>a</i> /3
SiO_2	34,57	34,07	47,63	32,41	40,05	32,68	33,03	33,20
Al_2O_3	17,52	18,35	11,10	16,67	17,86	17,47	17,79	17,44
FeO	35,85	34,86	34,37	40,56	29,74	37,98	36,08	37,83
MgO	12,06	12,72	6,90	10,36	12,35	11,87	13,10	11,53
Сума	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Примітка. *a*/*n* — середнє арифметичне з *n* аналізів.

На Майському родовищі золота генетичний зв'язок досліджуваних індивідів з потоками CO₂-флюїду не викликає сумнівів, такі індивіди пов'язані лише з розтрісканими включеннями самородного золота у кварці [1]. Подібна схема будови досліджуваних індивідів, виявлених у кварці апоскарнового кварциту родовища "Надія" до встановлених у кварці Майського родовища, підтверджує, що вони також генетично пов'язані з дією високотермобаричних потоків CO₂-флюїду.

На завершальній стадії формування досліджуваних утворень самородний бісмут перебував у рідкому стані, а сульфід заліза представляв собою тверде тіло. На особливості агрегатного стану зазначених фаз вказує їхня форма: заокруглена для самородного Ві та огранена (з чіткими прямолінійними окресленнями) для сульфїду заліза (див. рис. 2, б, в). Окрім того на рідкий стан самородного бісмуту в цьому процесі вказує його невисока температура плавлення, що дорівнює 271,3 °С.

Поява карбонатного розплаву, що захоплювався вторинними включеннями у кварці, відбувалася за такою схемою [2]:



Структурний фактор у процесі проникнення флюїду в кварц за участю фази катализатора є важливим: досліджувані утворення за видовженням тяжіють до L₃ кварцу. В цілому, розташування досліджуваних індивідів у кварці пов'язане з напрямом структурних і дефект-каналів, викликаних дефектами росту кристалів.

Становлення зазначених утворень було короткотривалим і визначалося воно часом дії високих значень *PT*-параметрів CO₂-флюїду, за яких у каналах утворень існував карбонатний або силікатний розплав з малою динамічною в'язкістю. Слід очікувати, що подібні утворення у природі є нерідкісні, тому їхнє виявлення допоможе повніше відтворювати особливості становлення геологічних об'єктів. Не можна виключати, що встановлений ефект проникнення флюїду в речовину за допомогою фази катализатора може мати практичне застосування у технологічних процесах.

Автори висловлюють подяку В. О. Курепіну та В. М. Квасниці за плідне обговорення результатів даної роботи й поради.

1. Возняк Д. К., Бондаренко С. М., Сьомка В. О. Прояви високотермобаричних потоків рідкого CO₂ при формуванні Майського родовища золота // Доп. НАН України. – 2000. – № 7. – С. 131–134.
2. Возняк Д. К., Бугаєнко В. М., Галабурда Ю. А. та ін. Особливості мінерального складу та умов утворення рідкіснометалевих пегматитів західної частини Кіровоградського блоку (Український щит) // *Мінерал. журн.* – 2000. – **22**, № 1. – С. 21–41.
3. Возняк Д. К., Павлишин В. І. Високотермобаричні потоки рідкого CO₂ та їх роль у мінералоутворенні (на прикладі Українського щита) // Там само. – 2001. – **23**, № 4. – С. 12–18.
4. Калюжний В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах. – Киев: Наук. думка, 1982. – 240 с.
5. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Вольни. – Львов: Выща шк., 1973. – 360 с.
6. Харькив А. Д., Квасница В. Н., Сафронов А. Ф., Зинчук Н. Н. Типоморфизм алмаза и его минералов-спутников из кимберлитов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 184 с.
7. Калюжний В. А. Газово-жидкие включения в гранатах из кимберлитов Якутии и природа примесей углеводородов в них // *Мінерал. сб.* – 1989. – № 43. – Вып. 1. – С. 32–35.
8. Возняк Д. К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. – Київ: Наук. думка, 2007. – 279 с.

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 24.06.2008

The penetration effect of the mineral-forming fluid in a crystal with participation of the catalyst phase

The unordinary formations are found in quartz from the Mayskoye gold deposit and aposkarn quartzite from the Nadija lithium deposit. It is represented by thin (from 2 to 50 μm) elongated (120–180 μm) individuals of silicate glass, with apices covered by thin (1–4 μm) plates of native gold, bismuth, or sulfite iron ($\text{FeS}_{1.65}$) (one case). The penetration of silicate or carbonate melts in quartz took place with the participation of the phases mentioned above as a catalyst.