

УДК 553.061.12/17:553.493(477.63)

ПРО УМОВИ УТВОРЕННЯ АНАДОЛЬСЬКОЇ АЛАНІТОВОЇ “ДАЙКИ” (СХІДНЕ ПРИАЗОВ’Я)

Г. Кульчицька, Д. Возняк, Ю. Галабурда, В. Бельський, С. Остапенко

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03142 Київ, Україна
E-mail: kulchec@igmof.gov.ua*

Комплексом методів (термо- і кріометрія, піролітична газова хроматографія) досліджено флюїдні включення у кварці з жильної аланітової породи Анадольського REE рудопрояву. З’ясовано, що мінералоутворювальні флюїди були гетерогенними (водний розчин + газова фаза), їхня температура поступово знижувалася від 160–150 до 140–130 °С, а тиск був значно нижче 30 МПа. Глибина формування дослідженого кварцу була значно меншою від 3 км. Зниження температури на 20 °С спричинило зменшення загальної концентрації солей у водному розчині з 24 до 16 % і зміну хлоркальцієвих розчинів на хлор-натрій-кальцієві. Передбачено єдине джерело флюїдів, що брали участь у формуванні Анадольського REE рудопрояву і Азовського Zr-REE родовища.

Ключові слова: рідкісноземельна мінералізація, аланіт, кварц, флюїдні включення, термометрія, кріометрія, газовий склад включень, Приазов’я.

Потужна жила з багатою рідкісноземельною мінералізацією, виявлена під час детальних геологічних робіт у Східному Приазов’ї, привернула увагу багатьох дослідників, передусім, з огляду на нетрадиційний склад руди [2, 4, 5]. Унікальність Анадольського рудопрояву в тому, що головний концентратор рудного компонента – аланіт (ортит) – одночасно є породоутворювальним мінералом. Його вміст у породі локально сягає 90 %, що дало змогу відомому українському мінералогу Є. Марченку називати такі породи ортититами. Домінування аланіту, акцесорного мінералу гранітів і пегматитів, наштовхнуло на думку про магматичне походження жили, за якою закріпилася умовна назва “дайка”. За оптимістичними прогнозами [5], запаси аланітової руди в “дайці” дадуть змогу забезпечити потребу України в рідкісноземельній сировині на 30 років.

Географічно рудопрояв рідкісноземельних елементів (REE) розташований у балці Тавли за кілька кілометрів на північний схід від с. Анадоль Волноваського р-ну Донецької обл. Анадольська, або Тавловська, ортитова “дайка”, яку, згідно з міжнародною мінералогічною термінологією, стали частіше називати аланітовою, приурочена до Криворізько-Павловської зони розломів і розташована серед граносієнітів Кальміуського масиву. Власне рудопрояв розміщений у межах Кальміуської зони розломів [6]. Жилу простежено на 1 000 м за довжиною й на 300–400 м у глибину [5]. Потужність рудного тіла коливається в межах 0,5–1,5 м, тоді як ширина зони REE мінералізації майже на порядок більша. З глибиною потужність рудного тіла зменшується, воно розпадається на декілька субпаралельних жил. Породи, що вміщують жили, масивні, темнозбарвлені, з плямами рожевого мікрокліну, зелено-сірого амфіболу та молочного кварцу. Ділянки

зруденіння мають значну мінливість текстурно-структурних особливостей. Зона аланітової мінералізації супроводжується метасоматитами кварц-мікроклінового складу.

Рудна порода – однорідно чорна, блискуча до матової, щільна, місцями кавернозна. Максимальний вміст аланіту сягає 90 % об'єму рудної маси, проте в межах рудного тіла коливається від 12 до 90 %. Окрім аланіту, В. Мельников рентгенофазовим аналізом підтвердив наявність бритоліту, бастнезиту, церіаніту, ільменіту-(Mn), уранініту, апатиту-(F), флюориту, кварцу, гідрогросуляру, кальциту, піриту, галеніту, церуситу, нонтроніту. Нонтроніт характерний для кавернозної породи. Виділено декілька відмін рудної породи – аланітову, кварц-аланітову, кварц-флюорит-аланітову. Флюорит і кварц або тонко перешаровані з аланітом (іноді настільки тонко, що візуально не помітні), або утворюють скупчення у вигляді мигдалин, лінзочок і коротких прожилків, що створює враження флюоритизованої або закварцьованої породи. Ширина прожилків і лінзочок кварцу, зазвичай, не перевищує 1–2 см, лише у виняткових випадках досягає 10 см.

Унікальність рудопрояву закономірно зумовила цікавість до умов його формування. Це виявилось складним завданням, оскільки в “ортититах” нема критичних парагенетичних асоціацій мінералів та об'єктів, придатних для дослідження флюїдних включень. Апатит і флюорит містять надто дрібні включення, такого ж розміру включення домінують у кварці, якщо розмір його виділень не виходить за межі кількох сантиметрів. І лише в тих виняткових випадках, коли розмір виділень кварцу становить 5–10 см, він містить включення, придатні для термо- і кріометричного дослідження.

Ми дослідили флюїдні включення саме в таких виділеннях. Зазначимо, що контакт кварцу з аланітовою породою поступовий, навіть у тих випадках, коли його виділення мають прожилковий вигляд. Поблизу контакту з прожилком кількість кварцу в породі зростає, щільні агрегати аланіту змінюються поодинокими ідіоморфними кристалами, що “плавають” у кварцовій масі. Середина прожилка заповнена мономінеральним агрегатом безладно розташованих кварцових індивідів неправильної форми. Очевидно, безпідставно пов'язувати виділення кварцу з епігенетичним закварцюванням рудної породи, оскільки, на наш погляд, це закономірний процес осадження кремнезему на завершальному етапі формування “ортититів”. Парагенезис аланіту з кварцом є досить типовим майже для всіх відомих проявів аланітової мінералізації, однак звичайно кварц домінує над аланітом [8, 9]. В Анадольській “дайці”, навпаки, аланіту значно більше, ніж кварцу.

Характеристика флюїдних включень у кварці. У мигдаликах кварцу, діаметр яких досягає 10 см і більше, виявлено флюїдні включення розміром 10–20 мкм, що дало змогу виконати термо- і кріометричні дослідження.

Домінують двофазові включення водного розчину, що чергуються з суто газовими. Наповнення включень велике, об'єм газового пухирця – стабільно близько 10 %. Згідно з класифікацією В. Калюжного [1], це включення гомогенного захоплення. Зрідка трапляються поодинокі включення, очевидно, гетерогенного захоплення, у яких об'єм пухирця ≤ 30 –40 %. Форма включень неправильна, з нерівною, горбистою поверхнею стінок. Така поверхня робить газові включення майже непрозорими, а у включеннях водного розчину створює ефект багатофазовості. Розташування включень двояке. Здебільшого це скупчення (“рої”) двофазових газиво-рідких включень навколо дещо більшого суто газового включення як наслідок розшнування великого материнського газиво-рідкого включення, розмір якого становив декілька сотень мікрометрів. Після розшнування газовий пухирець материнського включення відокремився в центральне газове вклю-

чення, а рідка фаза дала початок навколишнім дочірнім включенням: спочатку однофазовим, що зі зниженням температури перетворилися у двофазові гомогенного захоплення.

Інша частина включень заліковує прямолінійні тріщини, що радіально сходяться до центру мигдаліни, перерізаючи межі індивідів кварцу. У тріщинах газових включень більше, вони приурочені до середини тріщини, а ближче до краю їх змінюють газорідкі. Фактично в залікованих тріщинах простежується той самий процес розшнування материнських газорідких включень. Заліковані тріщини "роїв" не перетинають. Загалом розташування включень типове для жильного кварцу. Судячи з близького складу й наповнення, усі включення належать до однієї генерації, що утворилася в процесі перекристалізації силікатно-гелевої субстанції в кварц. Лише в першому випадку флюїдна фаза сегрегувала всередині гелю, а в іншому – була витіснена в тріщини розриву, що утворилися внаслідок охолодження. Після розшнування великих материнських включень утворилися або "рої" включень, або заліковані тріщини (в обох випадках – з центральними газовими включеннями в оточенні газорідких).

Термометричне дослідження включень. Навіть візуально помітно, що газовий пухирець включень, розміщених у центрі мигдаліни, дещо менший, ніж у периферійній, яка контактує з аланітом. Це підтверджують дані заморожування. У перших пухирець часто повністю зазнає витіснення утвореним льодом, у других – лише суттєво зменшується в розмірі. Як відомо, під час переходу води в лід її об'єм зростає на 9%. Температура гомогенізації включень у центрі мигдаліни на 20 °С нижча, ніж біля контакту з аланітом, – 130–140 і 150–160 °С, відповідно. Дуже близькі значення температури гомогенізації включень – 140–150 °С – отримано для кварцу з інших мигдалін і прожилків, однак визначити її залежність від розташування включень удалося лише в цій мигдаліні.

Кріометричне дослідження включень. Двофазові рідкі включення – це сильно концентрований водний розчин хлоридів. Дуже низька температура початку плавлення замороженого розчину (нижче –54 °С) дає підстави припускати наявність хлориду кальцію, а поведінка замороженого розчину в процесі плавлення – те саме стосовно хлориду натрію. Оскільки кріогідратна точка системи $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ відповідає температурі –52 °С, а заморожений розчин у включеннях починає плавитися нижче цього значення, то вірогідною є наявність незначної домішки FeCl_3 , що може знижувати кріогідратну точку системи до –55 °С.

Кріометричні дослідження водного розчину засвідчують, що концентрація флюїду закономірно змінюється разом зі зміною температури захоплення включень (рис. 1). Включення, розташовані на периферії кварцової мигдаліни (поблизу аланіту), містять водний розчин з 22% CaCl_2 і 2% NaCl (початок плавлення льоду нижче –54 °С, кінець плавлення стабільно близько –28 °С). Трохи далі до центру мигдаліни концентрація розчину у включеннях відповідає 18% CaCl_2 і 4% NaCl (кристалогідрати $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зникають близько –33, останній кристалик льоду – між –18 і –22 °С). У центрі мигдалін концентрація CaCl_2 у розчині зменшується до 10%, а NaCl – зростає до 6% (кристалогідрати зникають до –27, лід – близько –10 °С). Концентрація розчинів однакова в усіх включеннях у полі зору мікроскопа незалежно від їхнього наповнення, що зайвий раз підтверджує генетичну спорідненість газорідких і газових включень.

Суто газові включення на глибоке охолодження (до –196 °С) не реагують. Також не помітні зміни у газовому пухирці двофазових включень.

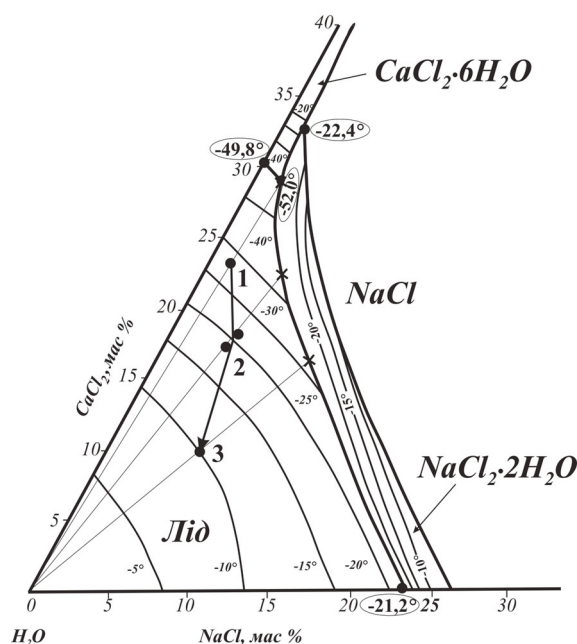


Рис. 1. Фазова діаграма системи $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ з ізотермами розчинності [7] та фігуративними точками складу рідкої фази газово-рідких включень у кварці однієї мигдаліни з аланітової "дайки".

Включення від периферії до центру мигдаліни: 1 – $T_f = 130\text{--}140^\circ\text{C}$, концентрація – 22 % CaCl_2 , 2 % NaCl ; 2 – $T_f = 140\text{--}150^\circ\text{C}$, 18 % CaCl_2 , 4 % NaCl ; 3 – $T_f = 150\text{--}160^\circ\text{C}$, 10 % CaCl_2 , 6 % NaCl .

Однак дані хроматографічного аналізу свідчать, що у кварці є включення з CO_2 . Чіткий максимум близько 450°C на кривій виділення CO_2 , синхронний з максимумом виділення води (рис. 2) у ділянці наймасовішої декрепітації включень, засвідчує наявність у кварці включень H_2O і CO_2 . Густина CO_2 у включеннях значно нижча від критичної ($\ll 0,46\text{ г/см}^3$), з огляду на що й не помітні зміни під час охолодження. Кількісно CO_2 значно поступається H_2O , що узгоджується з низькою густиною CO_2 . Враховуючи низьку густина CO_2 і невисоку температуру захоплення включень, обчислені значення тиску для стадії кристалізації кварцу будуть значно менші від 30 МПа.

Значення температури гомогенізації газово-рідких включень гомогенного захоплення відповідають температурі їхньої консервації в кварці у вузькому проміжку температури – від 160 до 140°C . Такі значення зберігаються для кварцу з різних штупів рудної породи, з чого можна зробити висновок, що кристалізація кварцу чи, як припускають, розкристалізація гелю кремнезему в "дайці" відбувалася у порівняно термостатованій системі, з перепадом температури не більше 20°C .

Стабільна температура сприяла диференціації силікатної гетерофазової субстанції (силікагелю) за складом домішок. Найбільш рухомі – у цьому випадку молекули H_2O і NaCl – переміщалися до середини мигдаліни, а CaCl_2 виявився інертнішим. Як наслідок, рідка фаза гелю стала неоднорідною за складом: від краю до центру мигдаліни зменшилася концентрація хлоридів у водному розчині і змінилося співвідношення між ними ($\text{Ca}:\text{Na}$ від 10:1 до 2:1).

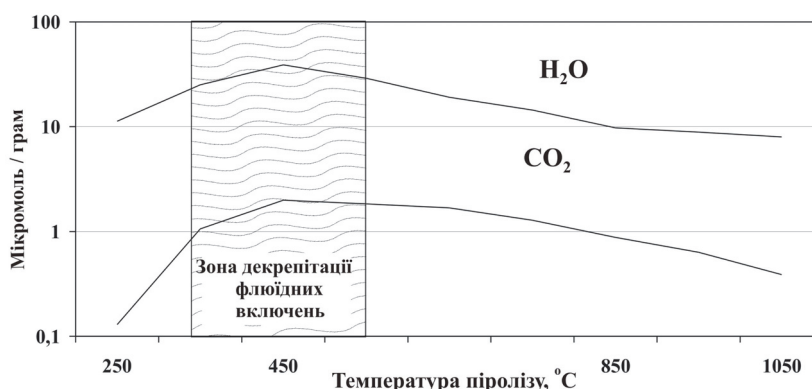


Рис. 2. Піролітичні криві виділення легких компонентів з кварцу аланітової "дайки".

Хлоркальцієвий розчин поступово трансформувався у хлор-натрій-кальцієвий, що й зафіксували відповідні включення. Подібну трансформацію гідротермального розчину простежено у флюориті з лейкосієнітів Азовського Zr-REE родовища [3]. Найбільш ранні генерації флюїдних включень у флюориті містять сильно концентровані розчини хлоридів Ca і Na, концентрація яких у наступних генераціях включень поступово знижується одночасно зі зниженням частки CaCl_2 .

Стабілізація температури сприяла також перетворенню форми включень. Енергетично нестійкі великі материнські включення розшнурувалися з утворенням дрібніших. Звідси висновок: температура консервації дрібніших включень (140–160 °C) характеризує лише останню стадію кристалізації кварцу, коли зниження температури сповільнилося. Про початкову температуру формування кварцової мигдаліни, як і про температуру кристалізації аланіту, можна тільки здогадуватись. Так що, на жаль, вивчення включень у кварці не прояснило температурних умов утворення аланітової мінералізації, як на це сподівались [2].

На підставі результатів виконаних досліджень можна лише оцінити глибину формування "дайки". Інтрузія будь-якого геологічного тіла супроводжується зниженням температури, тим стрімкішим, чим менша маса тіла і більша різниця з температурою довкілля. У разі невеликого жильного тіла типу аланітової "дайки" стабілізація температури відбудеться тоді, коли температура тіла наблизиться до температури довкілля. У такому аспекті температура, зафіксована за включеннями у кварці, має бути близькою до температури земної кори на цій ділянці. Якщо прийняти середнє значення геотермічного градієнта 3° на 100 м, то температура 140–160 °C могла існувати на глибині 5 км. У ділянках тектонічної активності, де градієнт більший, така температура досягатиметься на менших глибинах. Про глибину, значно меншу 3 км, свідчить густина суто газових включень, оскільки гідростатичний тиск на Анадольській ділянці значно менший від 30 МПа.

Включення у кварці з аланітової "дайки" не можуть дати відповідь, яке джерело флюїдів – мантієне чи корове – спричинило утворення REE рудопрояву. Однак деяка подібність складу флюїдних включень у кварці з Анадольського REE рудопрояву і флюориті з Азовського Zr-REE родовища, а саме – збагачення їх хлоридом Ca, досить рідкісним компонентом включень, приводить до думки про одне й те ж джерело флюїдів для рудопрояву і родовища. Тому можна погодитися з авторами праці [2], що аланітова порода Анадольського рудопрояву генетично пов'язана з сублужними і лужними поро-

дами протерозойського південнокальчицького комплексу, з яким пов'язане Азовське родовище. Аланіт в Азовському родовищі, вірогідно, магматичного походження. Він утворює облямівки довкола бритоліту, який разом з магматичним цирконом належить до найбільш ранніх мінералів родовища. Для циркону характерні сингенетичні вclusions бритоліту, як мінерал-супутник бритоліт трапляється у складі первинних вclusions розплаву в кристалах циркону. Реконструкція умов утворення бритоліту й аланіту в руді Анадольського рудопояву сприятиме розширенню інформації про умови формування також Азовського родовища.

Отже, кварц з аланітової жильної породи кристалізувався за участю концентрованих гідротермальних хлоридних розчинів Ca, Na і Fe^{3+} , склад і концентрація яких змінювалися зі зниженням температури. Зниження температури на 20 °C зумовило зменшення загальної концентрації солей у водному розчині з 24 до 16 % і зміну хлоркальцієвих розчинів хлор-натрій-кальцієвими.

Флюїдні вclusions, вивчені в кварці з аланітової “дайки”, дають інформацію лише про завершальну стадію її формування, коли температура принесених флюїдів і навколишніх порід зрівнялася. Цій стадії відповідає температура 160–140 °C і тиск флюїдів, значно менший від 30 МПа. Відповідно до отриманих значень температури й тиску, глибина формування рудопояву була значно менше 3 км.

Близький склад флюїдів у кварці з аланітової породи Анадольського REE рудопояву і гідротермальному флюориті Азовського Zr-REE родовища дають підстави прогнозувати єдине джерело флюїдів для рудопояву і родовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Калюжний В. А. Методи вивчення багатозаповнених вclusions у мінералах / В. А. Калюжний. – К. : Вид-во АН УРСР, 1960. – 168 с.
2. Кривдик С. Г. Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопоявление Восточного Приазовья / С. Г. Кривдик, Е. В. Седова // Наук. праці ДонНТУ. – 2008. – № 7. – С. 151–154.
3. Кульчицька Г. О. Флюїдні вclusions у флюориті з сієнітів Азовського штоку (Східне Приазов'я) / Г. О. Кульчицька // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2007. – Т. 4. – С. 49–66.
4. Новое проявление акцессорной ортитовой минерализации в Приазовье / Б. С. Панов, О. М. Ивантишина, В. П. Кривонос, Р. М. Полуновский // Докл. АН УССР. – 1991. – № 4. – С. 97–101.
5. Панов Б. С. Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита / Б. С. Панов, Ю. Б. Панов // Минерал. журн. – 2000. – Т. 22, № 1. – С. 81–86.
6. Субщелочной докембрийский магматизм и тектоно-геофизические особенности Восточного Приазовья Украинского щита / [Е. М. Шеремет, С. Г. Кривдик, Л. И. Пигулевский и др.]. – Донецк : Ноулидж, 2010. – 289 с.
7. Янатьева О. К. Политермы растворимости систем $CaCl_2$ – $MgCl_2$ – H_2O и $CaCl_2$ – $NaCl$ – H_2O / О. К. Янатьева // Журн. прикл. химии. – 1946. – Т. 19, № 7. – С. 709–722.
8. The chemistry of allanite from the Daibosatsu Pass, Yamanashi, Japan / M. Hoshimo, M. Kimata, N. Nishida [et al.] // Mineral. Mag. – 2005. – Vol. 69, N 4. – P. 403–423.

9. Wood S. A. Allanite-(Ce) from the Eocene Casto granite, Idano: response to hydrothermal alteration / Scott Wood, Alice Ricketts // *Canad. Mineral.* – 2000. – Vol. 38. – P. 81–100.

*Стаття: надійшла до редакції 11.05.2012
прийнята до друку 29.05.2012*

FORMATION CONDITIONS OF THE ANADOLSKA ALLANITE “DYKE” (EASTERN AZOV REGION)

H. Kulchytska, D. Voznyak, Yu. Galaburda, V. Belskyi, S. Ostapenko

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03142 Kyiv, Ukraine
E-mail: kulchec@igmof.gov.ua*

The fluid inclusions in quartz from veined allanite rock of Anadol REE occurrence have been studied by the methods of thermometry, cryometry and pyrolytic gas chromatography. The conclusion is made that the mineral-forming fluids were heterogeneous (saline solution + gas); their temperature decreased gradually from 160–150 to 140–130 °C, and pressure was considerably less than 30 MPa. Quartz formation depth was less than 3 km. While the temperature decreased from 150 to 130 °C the general concentration of salts in solution decreased from 24 to 16 %; chlorine-calcium solution was changed by chlorine-sodium-calcium solution. Probably the fluids, which formed Anadol REE occurrence and Azov Zr -REE deposit, were from one source.

Key words: rare-earth mineralization, allanite, quartz, fluid inclusions, thermometry, cryometry, gas composition of inclusions, Azov region.

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ АНАДОЛЬСКОЙ АЛЛАНИТОВОЙ “ДАЙКИ” (ВОСТОЧНОЕ ПРИАЗОВЬЕ)

A. Кульчицкая, Д. Возняк, Ю. Галабурда, В. Бельский, С. Остапенко

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н. П. Семененко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03680 Киев-142, Украина
E-mail: kulchec@igmof.gov.ua*

Комплексом методов (термо- и криометрия, пиролитическая газовая хроматография) изучено флюидные включения в кварце из жильной алланитовой породы Анадольского REE рудопроявления. Сделано вывод, что минералообразующие флюиды были гетерогенными (водный раствор + газовая фаза), их температура постепенно понижалась от 160–150 до 140–130 °C, а давление было значительно меньше 30 МПа. Глубина формирования кварца была менее 3 км. Понижение температуры на 20 °C привело к уменьшению общей концентрации солей в растворе от 24 до 16 % и смене растворов хлоркальциевого типа хлор-натрий-кальциевыми. Вероятно, флюиды, сформировавшие Анадольское REE рудопроявление и Азовское Zr-REE месторождение, имели один источник.

Ключевые слова: редкоземельная минерализация, алланит, кварц, флюидные включения, термометрия, криометрия, газовый состав включений, Приазовье.