

Месторождения полезных ископаемых Кировоградского рудного района Украинского щита: связь с глубинным процессом

© О. В. Усенко, 2013

Институт геофизики НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 3 сентября 2012 г.

Представлено членом редколлегии О. Б. Гинтовым

Умови формування комплексів магматичних порід і родовищ корисних копалин центральної частини Інгільського мегаблока визначаються існуванням двох осередків плавлення в мантії і корі, а також глибинної проникної «трансформної» зони — тектонічного шва Херсон—Смоленськ. Глибинна трансформна зона забезпечує поповнення розплавами і флюїдами, наявність корового осередку забезпечує змішування раніших розплавів з новими порціями, що надходять з мантії. Змінення складу глибинного флюїду, а також його трансформація в розплавах обох осередків плавлення зумовлюють склад родовищ, які формуються біля поверхні. З водними хлоридно-калієвими флюїдами, що супроводжували формування палінгенних кировоградських гранітоїдів, пов'язане утворення кварцових золоторудних жил. Збільшення лужності флюїду в мантійному осередку приводить до активності елементів, які можуть потрапити у розплав в лужному середовищі, — титану й урану. Поступове розчинення залишкових корових розплавів фторидно-натрієвим флюїдом зумовлює появу літєвих пегматитів, що містять рідкіснометалеvu мінералізацію. Накопичення Li, Cs, Be, Nb та інших елементів спричинене зміною коефіцієнтів розподілу між твердими фазами і гранітним розплавом за наявності фтору. В процесі формування Корсунь-Новомиргородського плутону і альбітитів лужність глибинного флюїду зростає. У коровому осередку він розводиться водою, що приводить до зниження лужності і підвищення окисного потенціалу. Стає можливим осадження бранериту та оксидів урану.

Conditions of magmatic rocks complexes and mineral deposits formation of the central part of the Ingul block are determined by existence of two melting sources in the mantle and the crust as well as by the deep permeable «transform» zone — tectonic suture Kherson—Smolensk. Along the deep transform zone supply of the mantle source by melts and fluids is realized and the existence of the crust source provides mixing of earlier melts with new portions added from the mantle. Changing of composition of the deep fluid as well as its transformation in the melts of both sources of melting causes the composition of deposits produced near the surface. Production of quartz gold ore veins is related to water chloride-potassium fluids accompanying formation of palinogenetic Kirovograd granites. Increase of fluid alkalinity in the mantle source predetermines activity of the elements which are able to be brought to melt in alkaline environment — titanium and uranium. Gradual dilution of residual crust melts with fluoride-sodium fluid leads to appearance of lithium pegmatite with rare metal mineralization. Accumulation of Li, Cs, Be, Nb et al. is related to changing of distribution coefficients between solid phases and granite melt in presence of fluorine. During the process of Korsun-Novomirgorod pluton and albitite formation, alkalinity of deep fluid increases. In the crustal source its dilution by water takes place that leads to decrease of alkalinity and increase of oxidation potential. Deposition of brannerite and uranium oxides becomes possible.

Введение Поиск источников тепла и вещества гидротермальных систем — задача, решение которой имеет множество плоскостей применения.

При интерпретации аномальных значений теплового потока предполагается поиск источника тепловой энергии, обеспечивающего функционирование гидротермальной системы.

Повышение температуры вблизи поверхности не превышает первый десяток градусов, однако решение тепловой задачи приводит к необходимости введения интрузивного тела, для появления которого следует привлекать дополнительные источники тепла и вещества, располагающиеся в коре и мантии [Усенко, 2002]. Действительно ли нужна столь длинная цепоч-

ка передачи и рассеяния тепловой энергии для объяснения локального повышения температур в пределах разломных зон? Действительно ли необходимо привлекать источники тепла, каждый последующий из которых располагается глубже предыдущего, отбрасывая вероятность возникновения локальных флуктуаций температуры вблизи поверхности?

Тепло — характеристика физического состояния системы, которая не позволяет ее индивидуализировать. Например, размещение очагов плавления при формировании Новоукраинского массива и Корсунь-Новомиргородского плутона близкое. В процессе их становления фиксируется постоянно возобновляющаяся гидротермальная деятельность. С большой долей вероятности можно говорить, что *PT*-условия дифференциации расплавов обоих массивов, как и функционирования гидротермальных ячеек, сходные [Усенко, 2013]. Однако и магматические породы, и гидротермальные месторождения, с ними связанные, различны. От начала формирования Новоукраинского массива и до заключительных этапов развития Корсунь-Новомиргородского плутона наблюдается трансформация состава как расплавов, так и приповерхностных гидротермальных растворов.

Эволюция состава мантийной и коровой астеносфер отражается в эволюции магматических пород. Если существует корреляция изменения состава глубинных флюидов и магматических расплавов с изменением состава гидротермальных растворов, образующих месторождения, можно утверждать, что теплом и веществом ячейку питает не только интрузивное тело, но и очаги плавления в коре и мантии. Тогда ее функционирование — конечное звено в цепи процессов, обеспечивающей диссипацию внутренней энергии планеты.

В геологии полезных ископаемых долгое время считалось, что во многих случаях источниками вещества месторождений служат породы, залегающие вблизи поверхности. Очевидно, что экстракция компонентов растворами, имеющими относительно невысокие температуры при низком давлении из относительно небольшого объема пород, — процесс малоэффективный. Последнее время преобладает мнение, что источники рудного вещества эндогенных месторождений могут быть мантийными и коровыми (с мантийным протоисточником), а первичная концентрация рудного вещества происходит при образовании мантийных магматических расплавов и

флюидных потоков. Коровыми источниками рудного вещества могут быть как магматические расплавы, поступающие из мантии и образующиеся в коре, так и толщи консолидированных пород. Первичные содержания рудных элементов могут быть кларковыми и/или повышенными, в том числе соответствующими погребенным рудным месторождениям. Мобилизация рудного вещества из консолидированных пород может происходить в ходе ассимиляции последних внедряющимися магмами, а также при палингенном магмообразовании, зарождении внемагматических потоков растворов и на путях миграции флюидов различной природы [Эндогенные..., 1991].

Представление о рудообразовании как о конечном звене в цепочке процессов, начинающихся в мантии, предполагает, что при формировании всех видов эндогенных месторождений, в том числе гидротермальных, важными факторами являются физико-химические взаимодействия, происходящие на кровле слоя плавления (астеносферы). Поэтому при установлении условий накопления, перенесения и отложения в минеральном виде компонентов важен системный подход. «В его основе лежат представления о неразрывности функциональных (причинных) взаимосвязей любых магматических, тектонических, метаморфических, седиментационных и любых иных циклических процессов, одно их крайних завершений которых — формирование эндогенных рудных месторождений. Отсюда с позиций системного подхода принципиально недопустим генетический анализ любого из этих процессов в отрыве от остальных» [Недумов, 1988, с. 9].

Флюиды и их роль в формировании глубинных расплавов. В работах [Усенко, 2011, 2012] на примере геологических объектов было обосновано мнение, что химический состав флюида, сопровождающего дифференциацию расплавов от 250 до 20 км, зависит от давления, температуры, количественного соотношения и химической активности компонентов флюида и расплава.

Флюид — газ, сжатый при надкритической температуре до состояния жидкости. С физической точки зрения объединяет свойства жидкости и газа — обладая структурой, соответствующей жидкости, стремится к разуплотнению подобно газу. С химической точки зрения флюиды — несиликатная часть расплава, представленная смесью соединений азота, водорода, углерода и кислорода, чутко реагирующая на смену *PT*- и окислительно-

восстановительных условий. Обязательно присутствие щелочей и галогенов, соединений серы, фосфора и т. д. Эти свойства объясняют активную роль флюида в формировании силикатных расплавов при высоких температурах и давлениях. Развитие глубинного очага плавления, возникающего в мантии или коре, обогащение расплава полезным компонентом осуществляются при участии флюида, который выступает в качестве растворителя и таким образом определяет состав компонентов, экстрагируемых из окружающих пород в расплав астеносферы. Не менее важной представляется его роль как комплексобразователя, обуславливающего подвижность полезного компонента при данных PT -условиях, окислительно-восстановительном потенциале и кислотности-щелочности среды.

Вместе с расплавом и/или флюидом, отделяющимся с кровли астеносферы, полезный компонент выносится непосредственно к поверхности. Может накапливаться как в магматической породе (подобно титану в Корсунь-Новомиргородском плутоне), либо переносится далее с гидротермальным раствором (подобно золоту или урану в Кировоградском рудном районе). В этом случае речь уже идет не о флюиде, а о водно-солевом, водно-карбонатном растворах. Вблизи поверхности вода является не реагентом, а транспортировщиком рудных компонентов и анионных комплексов. Гидротермальный раствор практически всегда содержит соединения азота, карбонат (гидрокарбонат)-ионы, углеводороды, кальций, щелочи и галогены в различных пропорциях. Таким образом, источники вещества рудных месторождений — это источники рудного компонента и флюида, мобилизующего его в расплав. Они не обязательно совпадают.

Можно выделить несколько главных трендов дифференциации расплавов, протекающих при участии глубинных (мантийных) флюидов.

1. Окислительные условия при дифференциации расплавов характерны для глубин, давление на которых превышает 4,5 ГПа, и всего диапазона глубин в архее. Колебания кислотности-щелочности среды изменяются от кислой до нейтральной. Активны O^{2-} , H_2O , CO_2 и HCl . При высоких давлениях расплавы и флюиды обогащены Mg, Fe, Cr, при уменьшении давления и окислительного потенциала — Ca и Na. И расплавы, и флюиды содержат очень незначительные количества K, характерной особенностью является отсутствие Ti.

2. В протерозое и палеозое наблюдаются два

основных типа флюидов, сопровождающих дифференциацию расплавов в мантии (при давлении выше 4,5 ГПа):

- смесь карбонатно-кальциевого и фторидно-натриевого щелочного флюида с низкой активностью воды (кислорода). При $P \sim 4,5$ ГПа смесимость карбонатной и силикатной фаз резко снижается, при $P \leq 3$ ГПа происходит разделение на несмешиваемые фазы: карбонатную и силикатную. Присутствие фтора в глубинном расплаве приводит к «осушению» его силикатной части. Кислород в мантийных очагах расходуется на окисление углерода. Из силикатной образуются щелочные и ультращелочные породы с фельдшпатоидами, для которых характерно появление восстановленных форм углерода, а из карбонатной — карбонатиты;
- смесь хлоридно-калиевого и водно-силикатного флюидов характеризуется меньшей щелочностью (до слабокислых условий) и большей окисленностью. Углерод присутствует преимущественно в виде CO_2 . При снижении давления появляются HCO_3^- и CH_4 . В нейтральной — слабокислой среде преобладает HCO_3^- , в щелочной — CH_4 . Присутствие хлора обеспечивает смесимость не только воды и кремнезема, но силикатной и карбонатной составляющих.

Выделенные тренды представляют собой идеализацию условий, всегда присутствует смесь. В дальнейшем, когда говорится о составе флюида или раствора, имеются в виду только те компоненты, активность которых определяет направление протекания взаимодействия на рассматриваемом этапе процесса, а не его полный состав. Химические свойства среды зависят от количественных соотношений компонентов и PT -условий. Однако в каждом случае можно четко установить главный тренд, определяющий направление эволюции системы на этапе дифференциации.

Различное поведение хлора и фтора в присутствии воды, кремнезема и карбонатной составляющей обусловлено различием химических свойств самих элементов, их кислот и растворов их солей. Экспериментально изучено поведение водно-солевых систем с повышением температуры и давления [Котельникова, Котельников, 2002]. В насыщенных растворах NaF и Na_2CO_3 наблюдается пересечение критической кривой и кривой давления насыщенного пара, что говорит о наличии критических

явлений. Для $H_2O-NaCl$, H_2O-KCl установлено отсутствие такого пересечения, а критические явления имеют место только в недосыщенных растворах.

Условия дифференциации расплавов, формирующих Новоукраинский массив и Корсунь-Новомиргородский плутон, рассмотрены в работе [Усенко, 2013] и представлены в табл. 1.

Протекание глубинного процесса предполагает, что в обоих случаях дифференциация расплавов начальных этапов происходила на границе кора—мантия (возможно, на глубине около 40 км при $P \sim 1,3 \div 1,5$ ГПа), затем возник слой плавления в коре. Его появление вызвано проникновением расплавов в кору. Производными коровых расплавов являются интрузивные тела гранитоидов.

Граниты кировоградского комплекса — палингенные, т. е. образуются вследствие плавления пород ингуло-ингулецкой серии и подстилавших ее образований, на поверхности не сохранившихся. Повышение температуры вызвано внедрением в кору расплавов, образующих основные породы Новоукраинского массива. Астеносфера (в данном случае — слой плавления), кровля которой размещалась на границе коры и мантии, обеспечивала кондуктивный прогрев и поступление мантийных расплавов. В них растворен водный хлоридно-калиевый флюид, определяющий состав кислых магм, формирующихся в коровом очаге. Граниты, аналогичные кировоградским, известны на всем Украинском щите.

Перед началом и в процессе формирования Корсунь-Новомиргородского плутона коровый очаг плавления сокращается, поступление расплавов и флюидов в кору осуществляется

по проницаемым разломным зонам, а месторождения полезных ископаемых тяготеют к узлам их пересечения. Водные расплавы глубинной астеносферы сменяются карбонатно-кальциевыми, а калиевая щелочность — натриевой.

Инверсия состава флюида, поступающего в мантийную астеносферу, происходит после второго этапа гранитизации. Резкого разделения на две и три несмешиваемые фазы, как при дифференциации близких по возрасту щелочно-ультраосновных расплавов Черниговского комплекса карбонатитов Приазовского блока Украинского щита (УЩ) (ассоциации мельтейгиты — альвикиты, оливинит-мельтейгиты — бефорситы — фоскориты), не происходит. При образовании расплавов, формирующих породы Корсунь-Новомиргородского плутона, сказывается влияние флюида, который на континентах является относительной редкостью. Он содержит и фтор, и воду. Слабое проявление ликвации в магматических очагах (расслоение силикатного расплава на «анортозитовую» и «габбро-норитовую» жидкости), «пошаговое» изменение состава свидетельствуют о постепенном смешении расплавов, разбавлении флюидов в мантийном и коровом очагах, существовании проницаемых зон, по которым происходит подъем новых порций расплава из мантийного очага в коровый и далее к поверхности. В работе [Усенко, 2013] выдвинуто предположение, что появлению подобного флюида способствует глубинное строение — наличие проницаемой трансрегиональной зоны Херсон—Смоленск, контролирующей расположение массивов и протекание глубинного процесса. Эти два фактора способствуют тому, что расплавы, содержащие водно-хлоридно-

Таблица 1. Сопоставление глубинного развития при формировании Новоукраинского и Корсунь-Новомиргородского плутонов и кировоградских гранитов [Усенко, 2013]

Новоукраинский плутон	Корсунь-Новомиргородский плутон	Глубина дифференциации расплава, км
Основные породы габбро-монцонитовой формации	Анортозиты, полевошпатовые ультрамафиты Жильные нориты	50
Кварцевые монцониты, сиениты, пироксеновые граниты	Монцониты	50→20
Граниты гранат-биотитовые, биотитовые, известково-щелочные	Рапакиви	20
Кировоградские граниты	Граниты	20

калиевый флюид, активный при формировании всех пород Новоукраинского массива и палингенных кировоградских гранитов, постепенно разбавляются новыми порциями, содержащими карбонатно-фторидно-натриевый. Сохранению смесимости в присутствии фторидно-натриевого флюида способствуют присутствие хлоридно-калиевых водных растворов в расплавах астеносферы и относительно невысокие давления, так как процесс протекает под корой и, главным образом, в коре. Соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ в мантийном очаге, а затем в коровом увеличивается постепенно. Поэтому, несмотря на присутствие фтора, щелочность повышена несущественно — на ликвидусе расплавов, дифференцированных на границе кора—мантия, образуется плагиоклаз, в основных породах отсутствует отрицательная аномалия европия, что говорит о нейтральной среде и присутствии воды в расплаве. Карбонатная (возможно, гидрокарбонатная) фаза, вероятно, также присутствует, однако растворена в расплаве и не оказывает определяющего влияния на процесс его дифференциации.

Концентрация карбонатно-кальциевого и фторидно-натриевого флюидов максимальна при формировании гематит-карбонат-хлоритовых, гематит-карбонат-рибекит-эгириновых и гематит-карбонат-флогопитовых альбититов. Синхронное появление альбититов на значительной площади — от Голованевской до Ингулецко-Кременчугской шовной зоны, постоянная приуроченность к зонам разломов мантийного заложения привели многих авто-

ров к выводу о мантийном источнике флюидов, из которых они образованы [Вольфсон, Королев, 1990]. Эти флюиды «сухие» и щелочные, обогащены магнием и кальцием, что также говорит об их глубинном источнике. Их разбавление водой происходит в остаточных коровых очагах и у поверхности.

Выводы, сделанные автором на основе изучения эволюции состава магматических пород, подтверждаются анализом состава флюидных включений в кварце вмещающих пород и метасоматитов, приведенным в работе [Метаморфогенное..., 1985]. Результаты химического анализа водных вытяжек из кварца показывают, что содержание калия максимально в кварце гранитов и минимально в альбититах как рудных, так и нерудных. В кварце альбититов более высокие содержания натрия и HCO_3^- . В гранитах и сиенитах зафиксированы определяемые количества хлора и на порядок более низкие содержания HCO_3^- . В кварце альбититов был установлен состав газовой фазы включений, отражающий состав рудообразующего раствора. В среднем около 80 % составляет CO_2 . На долю H_2S , SO_2 , HCl и HF приходится 5,5—7,5 % газовой фазы; 7,4—18,6 % составляют азот и редкие газы. Твердая фаза включений представлена галитом, иногда присутствуют сильвин, кальцит, гематит, фториды и фторобораты. Концентрация соли в жидкой фазе не превышает 50 %, в среднем — 10 %. Наряду с Na^+ и Cl^- часто отмечаются значительные содержания K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и незначительные VO_3^{3-} , PO_4^{3-} , HSiO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Таблица 2. Последовательность формирования месторождений полезных ископаемых и комплексов метаморфических и магматических пород Кировоградского рудного района (в скобках — абсолютный возраст в млрд лет, по [Металлические..., 2005; Геохронология..., 2008])

Западная (Братская) часть	Центральная часть	Восточная (Ингульская) часть
Месторождения ураноносных альбититов (2,0—1,6, максимально 1,79—1,81)		
	Корсунь-Новомиргородский плутон (1,725—1,83) Месторождения титана	
Литиевые пегматиты 1,95	Новоукраинский массив (1,81—2,03) Кировоградско-Бобринецкий массив (1,97—2,06)	Месторождения золота (2,2—1,75)
Граниты ташлыкского комплекса 2,556 Ингуло-ингулецкая серия Рощаховская, каменно-костоватская свиты	2,45—2,67	Ингуло-ингулецкая серия Чечелевская, спасовская свиты

Месторождения полезных ископаемых Ингульского мегаблока образованы в процессе становления плутонов (табл. 2). Однозначно установить время образования минерализации невозможно, так как отложение рудного вещества во всех случаях (за исключением магматических месторождений титана) было многократным, осуществлялось в одних и тех же разломных зонах и узлах их пересечения.

Гидротермальные месторождения золота генетически связаны с гранитоидами кировоградского комплекса. Золоторудная минерализация Клинцовского месторождения локализована в Кировоградской разломной зоне (рис. 1). Эпигенетическая по отношению к гнейсам амфиболитизация (2,41 и 2,21 млрд лет) предшествует золоторудной минерализации, последующая трехразовая биотитизация (1,75; 1,715; 1,64 млрд лет) уже наложена на нее [Металлические..., 2005].

Юрьевское месторождение расположено в северо-восточной части Компанеевского урановорудного поля на восточном контакте Новоукраинского массива с гнейсами чечелевской свиты. Оруденение ограничено контуром останца гнейсов, зажатым между гранитоидными массивами. Структура месторождения определяется субмеридиональным Кировоградским разломом и оперяющей Марьевской зоной разломов. *Овражное рудопроявление* находится на контакте амфиболитов и гнейсов в северо-западном обрамлении Липняжского купола. *Клинцовское месторождение* расположено в восточной эндоконтактной части Новоукраинского массива, контролируется крутопадающим Клинцовско-Коневским разломом, с востока примыкающим к Кировоградскому. Оруденение тяготеет к пегматоидным гранитам, которые развиты в биотитовых плагиогнейсах с прослоями диопсид-кварцевого состава, наложенной амфиболитизацией и биотитизацией. С гранитоидами сопряжены калиевые и натриевые метасоматиты, в том числе ураноносные.

Для восстановления совокупности процессов, связанных с формированием оруденения, важны следующие особенности [Металлические..., 2005].

1. Многократное возобновление тектонических движений с «раскрытием» проницаемых зон.

2. Связь аномальных содержаний Au и As с амфиболсодержащими породами, в то время как в гранат-биотитовых гнейсах наблюдается фоновое содержание. В пределах рудных зон

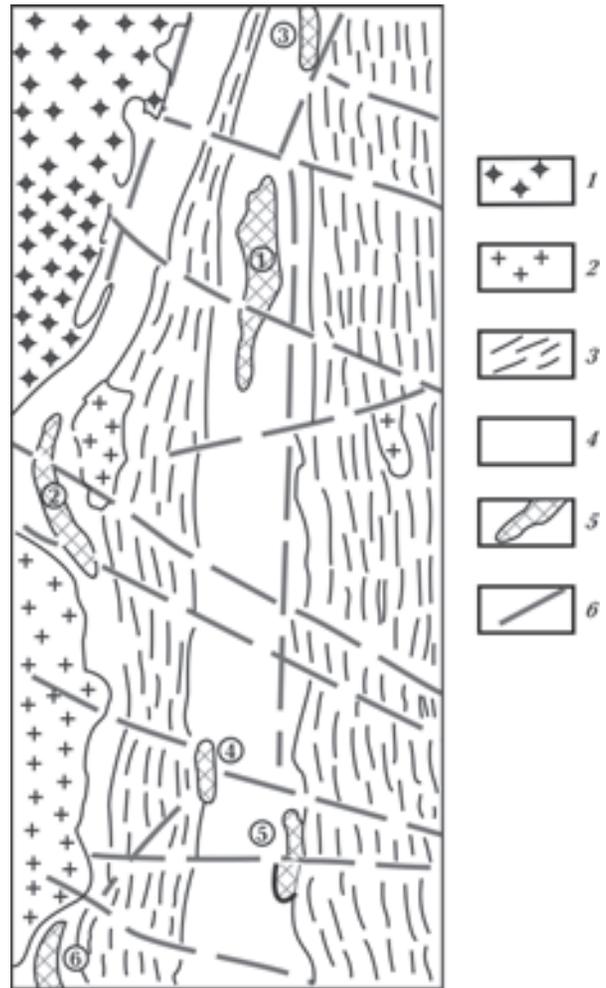


Рис. 1. Схема геологического строения Ингульского золоторудного района [Металлические..., 2005]: 1 — гранитоиды новоукраинского комплекса, 2 — гранитоиды кировоградского комплекса, 3 — гнейсы и мигматиты ингуло-ингулецкой серии, 4 — зоны метасоматических преобразований пород ингуло-ингулецкой серии, 5 — золоторудные месторождения и рудопроявления (1 — Клинцовское, 2 — Юрьевское, 3 — Гаевское, 4 — Волошковское, 5 — Верхнеингульское, 6 — Надия), 6 — разрывные нарушения.

фиксируется отсутствие графита, что способствует их оконтуриванию.

3. На месторождениях (Клинцовском) неоднократно проявлены брекчирование и привнесение вещества различного состава. Последовательность:

- амфиболитизация (2,4—2,2 млрд лет назад);
- турмалин-кварцевая и шеелит-кварцевая минеральные ассоциации ($T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- несколько этапов олигоклаз-кварцевой минерализации золоторудного этапа:
 - леллингит (FeAs_2)-арсенопирит-кварцевая с пирротинном, пиритом и гер-

сдорфитом (NiAsS) (присутствует корреляция содержания Au—As) ($T=540\div\pm 480^\circ\text{C}$). Со временем корреляция нарушается, а содержание золота увеличивается;

- арсенопирит-пирротин-кварцевая с халькопиритом и без леллингита ($T=460\div 360^\circ\text{C}$). Присутствуют сидерит, сульфиды Co, Zn, Pb, самородные Bi и As, мальдонит (с Pt);
 - золотосульфидно-кварцевая с новыми ассоциациями кварца, арсенопирита, пирротина, пирита и сидеритом (содержание Au до 5 — *n*·100 г/т) хлоритизация ($T=360\div 240^\circ\text{C}$);
- ➔ карбонат-кварцевая ассоциация с кальцитом ($T\sim 230\div 110^\circ\text{C}$);
 - ➔ альбитовая с ураном;
 - ➔ биотитизация 1,75—1,64 млрд лет назад.

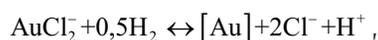
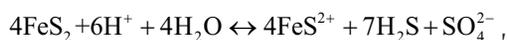
Другими словами, максимальное содержание золота коррелирует с уменьшением содержания мышьяка, появлением висмута, появлением олигоклаза и осаждением пирротина, появлением амфибола с сульфидами в зонах многократного окварцевания, хлоритизацией амфибола, появлением сидерита на золоторудной стадии и кальцита на пострудной.

Геохимия золота. Экстракция золота в расплав возможна только в окислительных условиях в присутствии хлорид-ионов. Это подтверждается присутствием галита и сильвина в кварце месторождений Чемпион Риф [Золоторудное..., 1988]. Включения, содержащие до 35 мас. % солей (NaCl эквивалент), обнаружены в кварцевых жилах гранитоидов зеленокаменного пояса Рагмари-Ханганд (кратон Дарвар, Индия [Бхаттчарайа, Паниграи, 2011]). Соли представлены хлоридами натрия, калия, магния и кальция, присутствуют кристаллы галита.

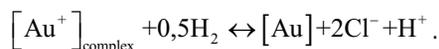
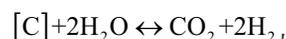
При температуре около 500°C растворимость золота в водном флюиде, содержащем хлор, очень высока [Коваленко и др., 2011]. Комплекс AuCl_2^- в растворе $\text{HCl}+\text{KCl}$ широко развит при повышенных температурах ($300\text{—}500^\circ\text{C}$) и относительно невысоких давлениях ($0,1\text{—}0,2$ ГПа). Также могут формироваться комплексы $\text{Au}_2\text{Cl}_6(\text{HCl})_2$, выпадение золота из которых осуществляется при падении температуры до $300\text{—}400^\circ\text{C}$. При низких температурах растворимость золота повышается с падением щелочности. В нейтральной среде образуются соединения Au (H_2S) $_2\text{S}^{2-}$, в кислой — AuHS^0 . В низкотемпературном интервале (300°C) золото переносится в виде комплексов $\text{Au}(\text{AsS}_3)^{2-}$. По

мере перемещения золотосодержащих расплавов и гидротерм, комплексные ионы, в виде которых переносится золото, могут изменяться. В расплаве коровой астеносферы перенесение золота осуществляется в виде хлоридных комплексов, в гидротермальных флюидах — в виде гидросульфидных и арсенатных [Золоторудное..., 1988].

Осаждение золота может быть следствием нескольких факторов. Так, по мере подъема к поверхности и происходит падение температуры и давления водного флюида, а окислительно-восстановительные условия приближаются к гематит-магнетитовому буферу [Эндогенные..., 1991]. При более высоких температурах более устойчивы сульфиды меди и железа, а самородное золото ассоциирует с сульфидами висмута. После кристаллизации сульфидов содержание сульфидной серы падает, а золото и висмут накапливаются в остаточных флюидах. Геохимическая эволюция рудной зональности (Fe, As→Fe, As, Au→Au, Bi) также свидетельствует о восстановлении золота пиритом:

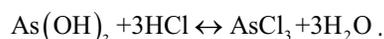


Исчезновение графита может объясняться его окислением и восстановлением золота:



Реакции приведены по работе [Marsden, House, 2006].

Висмут и мышьяк восстанавливаются углеродом с образованием CO и CO $_2$ ↑. Мышьяк также буферует кислотность-щелочность среды:



При повышении щелочности (pH>8 при f_{O_2} , соответствующей буферу Ni-NiO) все комплексные соединения золота неустойчивы [Эндогенные..., 1991].

Анализ. Если предполагать зеленокаменный этап развития, на что, по мнению И. Б. Щербакова, может указывать присутствие архейских цирконов на Клиновском месторождении и петрографические характеристики метаморфических пород [Щербаков, 2005], то возможным источником золота могли быть

месторождения, связанные с зеленокаменными структурами, погребенными под толщей пород ингуло-ингулецкой серии. Подобные месторождения описаны в Сурском, Чертомлыкском и других золоторудных районах Среднеприднепровского блока УЩ. При образовании корового очага плавления породы подверглись частичному плавлению, участие мантийных хлоридно-калиевых флюидов, содержащих незначительное количество воды, привело к экстракции золота.

В процессе кристаллизации микроклиновых гранитоидов золото в виде хлоридных комплексов накапливается в остаточном расплаве. Вынесение к поверхности этих расплавов обусловлено постоянно возобновляющейся тектонической активностью. Вкрапленность

сульфидов (пирита, арсенопирита, халькопирита) может свидетельствовать об участии сульфидных комплексов в процессе перенесения золота и буферирования окислительно-восстановительных условий. Выпадение золота могло быть вызвано первыми проявлениями карбонатного флюида, изменением окислительно-восстановительных условий и, главное, нейтрализацией и незначительным повышением щелочности гидротермального раствора, на что указывает присутствие сидерита. Образование олигоклаза говорит о повышении концентрации хлоридно-натриевого флюида, а карбонатизация с исчезновением графита — об окислении графита и восстановлении золота.

Очевидно, если источник золота дискусионен, то источник флюида — мантия, а измене-

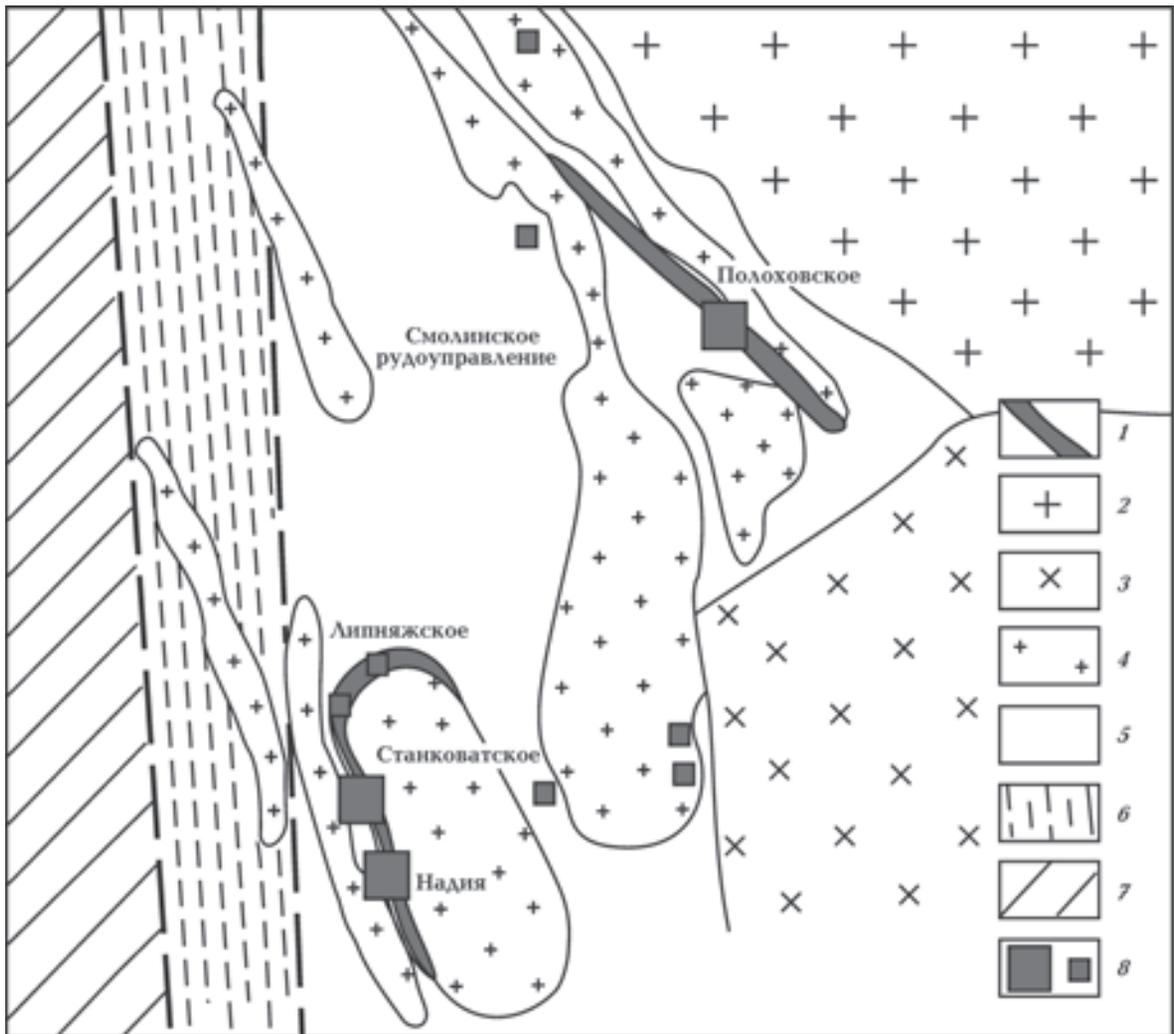


Рис. 2. Схема размещения редкометалльных полей Шполяно-Ташлыцкогo района [Металлические..., 2005]: 1 — редкометалльные поля, 2 — Корсунь-Новомиргородский плутон, 3 — Новоукраинский массив, 4 — купола и валы гранитов кировоградского комплекса, 5 — гнейсы, 6 — зона Первомайского разлома, 7 — Днестровско-Бугский мегаблок, 8 — рудопроявления.

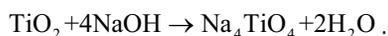
Т а б л и ц а 3. Минеральный и химический состав титановых руд Носачевского месторождения [Металлические..., 2005]

Минералы и химические компоненты	Типы руд		
	рассеянные	обогащенные	массивные
Плагиоклаз № 4—45	30—40	25—30	5—10
Пироксены (салит и авгит)	20—30	20—30	10—15
Оливин (fa 35—45 и fa 50—58)	10—20	ед. зн.	ед. зн.
Ильменит	15—20	30—50	70—80
Апатит	1—3	1—3	ед. зн.
Амфибол, тальк, хлорит	4—7	3—5	5—7
TiO ₂	7,0	16,1	34,2
P ₂ O ₅	50,3	50,25	0,06
FeO	14,9	17,8	29,3
Fe ₂ O ₃	0,9	1,4	1,9
MgO	4,45	3,4	3,95

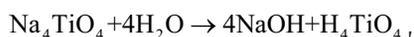
ния его состава связаны с эволюцией глубинного источника флюида и смешением с расплавами и флюидами мантийной, затем коровой астеносфер, а также метаморфогенными и поверхностными рассолами выше 20 км.

Месторождения титана. Носачевское месторождение располагается в южной части Смелянского габбро-анортозитового массива Корсунь-Новомиргородского плутона (первая фаза внедрения) и таким образом непосредственно связано с расплавами и процессами, протекавшими в астеносфере, которая располагалась под корой (рис. 2). Залежь имеет линзообразную форму. Рудоносные породы представлены габбро-норитами и монцогаббро-норитами с пластовыми телами богатых ильменитовых руд. Ильменитовое оруденение содержат сами габбро-нориты, которые сложены плагиоклазом (№ 40—55), пироксенами (салит, авгит), оливином (fa 35—45 и fa 50—58), ильменитом, титаномagnetитом, апатитом, амфиболом, тальком, хлоритом. По мере обогащения руд пропадает оливин, увеличивается содержание ильменита (табл. 3). В массивных рудах нет апатита, содержание которого в рассеянных и обогащенных составляет 1—3 %.

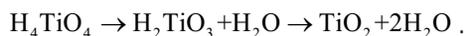
Геохимия титана. Общность поведения титана и урана объясняется сходством условий, определяющих их мобилизацию в расплав. Попадание титана в расплав происходит в щелочной среде:



При нейтрализации среды образуются титанаты



при осушении расплава — оксиды титана

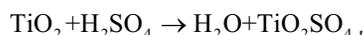


Таким образом, попадание титана в расплав возможно в щелочных условиях, а для переноса более благоприятны нейтральные и слабокислые.

Фтор вытесняет хлор из состава комплекса:



В кислой среде образует группировку [TiO₂]²⁺:



что объясняет образование титанатов урана.

Анализ. В работе [Усенко, 2013] обосновано предположение, что расслоение расплава на жидкости, по составу соответствующие анортозиту и габбро-нориту, происходит в мантийной астеносфере вследствие разделения на несмешиваемые фазы, одна из которых обогащена водно-хлоридно-калиевым, а другая — карбонатно-фторидно-натриевым (обогащенным фосфором) флюидами. Речь идет не о ликвации, предполагающей резкую границу раздела между фазами, а скорее о структуризации расплава. Хотя попадание титана в расплав астеносферы, вероятно, происходит при участии щелочного флюида, его дальнейшее накопление осуществляется в виде хлоридных комплексов, что может быть обусловлено большей активностью воды по сравнению с CO₂ в Корсунь-Новомиргородском плутоне, где содержание титана коррелирует с содержаниями железа и калия.

Для месторождений апатит-ильменитовых

руд Коростенского плутона установлены следующие температуры и порядок кристаллизации в интрузивном теле. Ликвидусные температуры расплавов составляют 1020—1045 °С [Duchesne et al., 2006]. Первые ликвидусные фазы — плагиоклаз и оливин, к которым присоединяется авгит и ильменит. Дальнейшее снижение температуры сопровождается расширением котектической ассоциации. Образуются плагиоклаз, оливин, авгит, ильменит, апатит. При последующем снижении температуры к ним присоединяются титаномагнетит, биотит, ортоклаз, кварц. Большая часть ильменита и титаномагнетита отделяется из интерстиционного расплава при температурах 780—910 °С на позднемагматической стадии.

Расплавы, участвовавшие в образовании месторождений Ингульского блока, отличались меньшей степенью дифференциации (здесь присутствуют перидотиты), высокими температурами, а также большим химическим разнообразием флюидов в мантийном очаге. Максимальные концентрации титана связаны с более окисленной частью расплава, концентрирующей двухвалентное железо, титан и магний и практически не содержащей P_2O_5 , что свидетельствует о ликвации и присутствии водно-хлоридного флюида. При некотором различии в степени дифференциации расплавов, выносящих титан в северо-западной и центральной частях УЩ, кристаллизационная дифференциация протекает сходно. Однако на заключительных этапах кристаллизации Смелянского массива опять происходит разделение на несмешиваемые жидкости, что проявляется в отрицательной корреляции апатита и ильменита в массивных рудах (см. табл. 2).

Подвижность титана проявляется при появлении хлоридно-кальевого флюида, участвующего в формировании начальных фаз Новоукраинского массива и кировоградских гранитов. Она многократно увеличивается при появлении смеси глубинных карбонатно-кальцевого и фторидно-натриевого флюидов на начальных этапах формирования Корсунь-Новомиргородского плутона. Месторождения имеют магма-

тическую природу, титан концентрируется в основных расплавах, дифференцированных под корой, с которыми и выносятся к поверхности. Источник и флюида, и титана — мантия.

Месторождения урана. Урановые рудные поля контролируются крупными разрывными нарушениями, располагаясь в узлах их изгибов, расщепления, пересечения разрывов различного направления (рис. 3). По данным «Кировгеология» возраст урановых руд 16 объектов следующий: одного — 2,07, 1,67, 0,65; девяти — от 1,79 до 1,81; двух — от 1,74 до 1,76; двух — от 1,66 до 1,67; одного — 1,62 и еще одного — 1,58 млрд лет [Металлические..., 2005]. Формирование урановых месторождений неоднократное, а максимальное развитие связано со временем формирования Корсунь-Новомиргородского плутона и последующим процессом альбитизации.

Северинское месторождение контролируется системой диагональных и субмеридиональных разломов Кировоградской зоны в юго-западном контакте Лелековского массива гранитов. На месторождении распространены пегматоидные граниты, метасоматиты и пострудные образования — дайки диабазов, пикритовых порфиритов и другие магматические породы, а также кварцевые и кварц-серицит-



Рис. 3. Схема размещения рудных полей месторождений ураноносных альбититов [Вольфсон, Королев, 1990]: 1 — гнейсы, 2 — Новоукраинский массив, 3 — пояса неравномерно-гранитизированных гнейсов, мигматитов, аплит-пегматоидных гранитов, 4 — Корсунь-Новомиргородский плутон; 5 — раннепротерозойские разломы, 6 — среднепротерозойские разломы, 7 — зоны среднепротерозойских разрывов и даек, 8 — натриевые метасоматиты, 9 — рудные поля.

карбонатные брекчии. Южнее располагается *Мичуринское рудное поле*, сложенное рудовмещающими альбититами хлоритового состава. *Ватутинское месторождение* находится на пересечении Звенигородско-Братской зоны разломов с Субботско-Мошоринской. Альбититовые месторождения сложены преимущественно альбитом (60—95 %), темноцветными (0—40 %), кварцем (0—35 %). Темноцветные двух видов: рибекит-эгириновые и эпидот-хлоритовые. Присутствуют и сиенитоподобные породы с незначительно повышенным содержанием урана. Залежи контролируются разломами.

Изучение тектонических структур, к которым тяготеют урановые месторождения Ингульского мегаблока, привели большинство исследователей к однозначному выводу о первично-мантийном происхождении флюидов, транспортирующих уран к поверхности. Согласно В. А. Крупенникову [Геологические..., 1986], об этом свидетельствуют огромная протяженность ореолов ураноносных натриевых метасоматитов; выдержанный характер геохимической специализации натриевых метасоматитов, который не зависит ни от возраста, ни от состава вмещающих пород; постоянная приуроченность к зонам глубоко проникающих разломов подкорового заложения и др.

Геохимия урана. Главные урансодержащие минералы исследуемых месторождений представлены оксидами — уранинитом (UO_2) и настураном ($UO_2 \cdot 2UO_3$) и сложным оксидом — браннеритом $(U, Ca, Th, Y)(Ti, Fe)_2O_6$.

Эксперименты по изучению полей устойчивости минералов урана в водном растворе показали, что содержание уранил-иона возрастает с увеличением содержания карбоната [Вольфсон, Королев, 1990], что и наблюдается в природных условиях. Главными факторами являются концентрации Na_2CO_3 и $NaCl$, а также температура раствора. Без участия Na_2CO_3 резко возрастают температуры кристаллизации урансодержащих минералов — до 700—800 °С, тогда как при участии Na_2CO_3 оптималь-

ные температуры — 300—500 °С при давлении 0,1—0,3 ГПа. Изменение давления в этих пределах не влияет на ход процесса.

Браннерит стабилен в слабокислых средах в интервале 200—800 °С и 0,02—0,1 ГПа и неустойчив в термальных щелочных водных растворах, а также в кислых средах. В щелочных средах возникают основные титанаты со структурой пирохлора и UO_2 . В кислых средах идет процесс выщелачивания урана и кристаллизация TiO_2 . В водном растворе в присутствии $NaCl$ при температуре выше 400 °С наблюдается разложение браннерита на простые оксиды.

Химические свойства урана определяются наличием устойчивых валентных состояний +4 и +6, образованием прочной группировки $O-U-O$ при переходе от +4 к +5 и +6 степеням окисления, высоким сродством к кислороду. Ионы U^{4+} и U^{6+} обладают высокими потенциалами ионизации и поэтому весьма склонны к

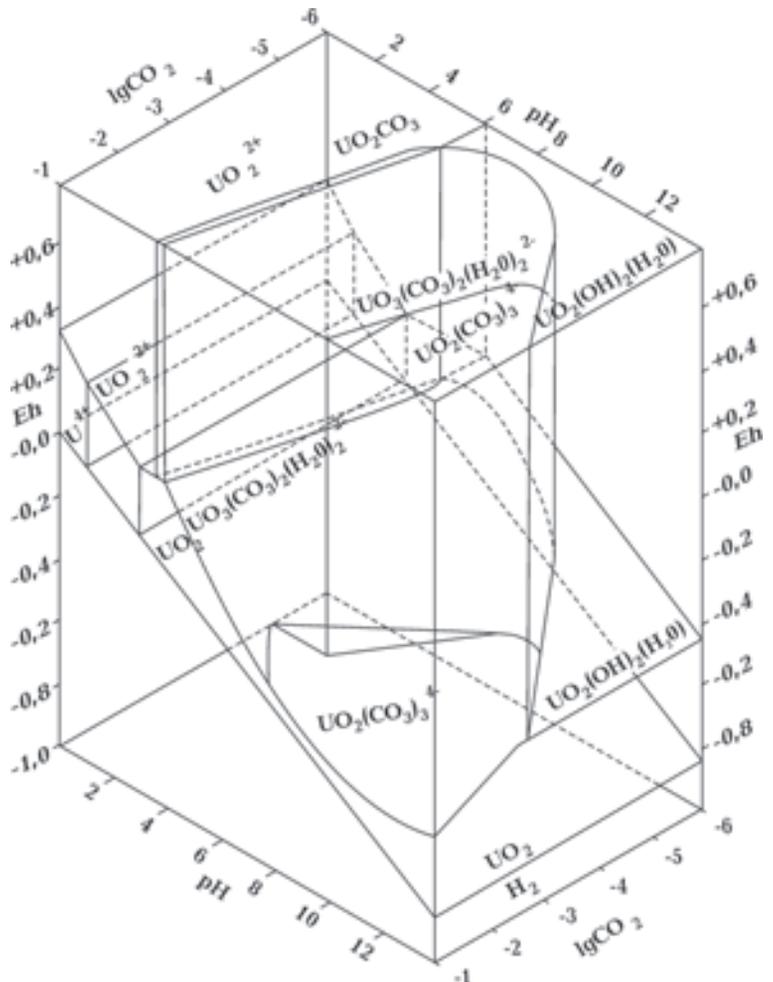
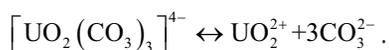


Рис. 4. Соотношения устойчивости между окисными и уранил-карбонатными комплексными соединениями в воде при 25 °С и 1 атм общего давления как функция pH, Eh и суммы растворенных карбонатных компонентов [Гаррелс, Крайст, 1968].

гидролизу и комплексообразованию. U^{4+} может существовать только в сильнокислой среде (рис. 4). Степень окисления +4 характерна для водных растворов в присутствии очень сильных восстановителей: водорода, сероводорода, самородных элементов (железа, графита), оксидов углерода, метана.

U^{6+} устойчив в гораздо более широком диапазоне условий. Изучение структуры урановых соединений показало, что почти все соединения содержат в своем составе не ион U^{6+} , а группу уранила $(UO_2)^{2+}$ [Вольфсон, Королев, 1990]. Реакции восстановления U^{6+} до U^{4+} связаны с нарушением целостности группы $(UO_2)^{2+}$, в растворах протекают крайне трудно. Тенденция урана к образованию группы уранила очень велика, поэтому в природе при наличии в породах значительных масс окислителя форма U^{4+} будет неустойчивой, и основная миграция урана будет происходить в виде U^{6+} . В гидротермальных системах U^{6+} доминирует и создает прочные комплексы с CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} . Шестивалентный уран почти полностью комплексируется с образованием уранилдикарбонатных и уранилтрикарбонатных ионных компонентов (см. рис. 4). Такое комплексообразование протекает настолько эффективно, что при относительно высоких содержаниях CO_2 поля указанных комплексов вытесняют поле устойчивости UO_2 (уранинита).

Область существования ионов $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ соответствует кислотности данного типа термальных вод. Низкие значения окислительно-восстановительного раствора делают возможным их нахождение в равновесии с природными восстановителями, а устойчивость при нагревании обеспечивает перенос при повышенных температурах. Такие комплексные ионы обнаружены в природных урансодержащих карбонатных растворах, морской воде, ряде минералов. Обычные высокие концентрации углекислоты в ураноносных гидротермах и не слишком низкое значение кислотности среды обеспечивают достаточную концентрацию адденда $(CO_3)^{2-}$, а следовательно, и смещение равновесия в сторону образования комплексных анионов:

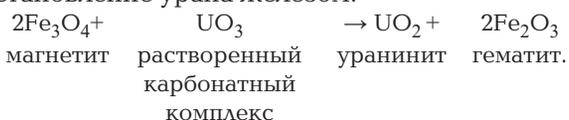


Диссоциация комплексного иона значительно увеличивается лишь при температурах выше 200 °С, а реакция значительно смещает-

ся вправо. Комплексные соединения уранила бикарбонатного и трикарбонатного типа могут существовать в растворе очень долго без изменений при наличии некоторого избытка карбонат- и бикарбонат-ионов.

Современные термальные воды содержат также высокие концентрации фтора в ураноносных гидротермах. Роль фтора возрастает в слабокислой среде, когда концентрация $(CO_3)^{2-}$ уменьшается за счет увеличения концентрации $(HCO_3)^-$. Исследования флюидных включений в палеопротерозойском прослое Мерфи (Северная Австралия) показали, что на урановых месторождениях флюидные включения в кварце представлены газовой фазой (CO_2 более 93 мол. %) с небольшим количеством CH_4 и N_2 , а водные включения содержат до 20,8 мас. % NaCl и до 24,7 мас. % $CaCl_2$, также присутствует LiCl [Мерна, Выгралак, 2011]. Согласно исследованиям, описанным в работе [Метаморфогенное..., 1985], наряду с натрием и калием уранил-карбонатные комплексы могут стабилизироваться кальцием, магнием, минералами которых распространены в альбититах, а также литием, рубидием, цезием, что может указывать на генетическую связь уранового и редкометалльного оруденения рассматриваемого района.

Таким образом, для образования уранинита и браннерита необходимо выпадение урана из комплексов, восстановление до U^{4+} . При подкислении облегчается восстановление (т.е. восстановление происходит при более низком Eh), в связи с чем кислые барьеры являются и восстановительными. Наиболее вероятно восстановление урана железом:



В экспериментах установлена слабокислая—нейтральная область pH, в которой происходит кристаллизация браннерита в гидротермальных условиях. При этом среда должна предотвращать возможное окисление урана, вызывающее образование фаз с небраннеритовой структурой. Одним из необходимых условий для синтеза оксидов U^{4+} и Ti^{4+} из водных растворов электролитов является повышение активности гидроксильных ионов в гидротермальной среде, т. е. их формирование катализируется ионами OH^- .

Анализ. По мнению Ф. И. Вольфсона, вынесение урана в кору происходит в составе слабощелочных хлоридно-калиевых водных

флюидов, сопровождающих формирование палингенных гранитоидов кировоградского комплекса [Вольфсон, Королев, 1990]. На это указывает обогащение самих гранитоидов ураном. При дефиците воды (например, в мантийных расплавах) наиболее вероятна миграция урана в хлоридной форме UCl_3^+ , UCl_2^{2+} до UCl_6^{2-} и других, в том числе в виде смешанных комплексных ионов: UO_2Cl^+ и $FeCl^{2+}$. Учитывая длительность формирования урановых месторождений, подобное предположение представляется вполне вероятным. Однако приведенные выше особенности поведения урана демонстрируют, что наиболее эффективно его экстракция в расплав и флюид происходит в щелочной среде в присутствии карбонатно-натриевых (фторидно-карбонатно-натриевых) флюидов, активность которых начинает проявляться после образования палингенных кировоградских гранитоидов, усиливается в процессе формирования пород Корсунь-Новомиргородского плутона, и максимальна на самых заключительных этапах его формирования — при образовании альбититов, которые сопровождается повышением температуры, привнесением щелочного глубинного флюида. Именно с его участием наиболее эффективно проходит экстракция урана из пород и остаточных расплавов коры. Однако для кристаллизации браннерита и оксидов урана и титана необходимы противоположные условия — присутствие гидроксил-ионов и нейтральная либо слабокислая среда. Поэтому для образования уранинита и браннерита необходима смена восстановительных условий окисленными и щелочной среды нейтральной и слабокислой, а также присутствие восстановителей. И при экстракция в расплав, и при осаждении из гидротермального раствора уран и титан ведут себя сходно, что отражает смену щелочных условий (задаваемых глубинным флюидом) на нейтральные и слабокислые (в гидротермальном растворе) и объясняет кристаллизацию браннерита.

При формировании месторождений урана главную роль играет инверсия поведения фтора при низких давлениях — фтор «растворяется» в силикатном расплаве [Эндогенные..., 1991]. По зонам пересечения разломов глубинного заложения (Субботско-Мошоринской и Звенигородско-Братской) происходит поступление глубинного фторидно-натриевого флюида. В «промежуточном» коровом очаге происходит смешение и разбавление поступающих мантийных флюидов с водными

хлоридно-калиевыми, присутствующими в коровом очаге плавления. Это приводит к нейтрализации щелочных глубинных флюидов, а при падении температур и давлений — к повышению их кислотности. Таким образом, появление фторидно-карбонатно-натриевого флюида обусловит повышение концентрации урана в альбитизирующем растворе, а его смесимость с водными флюидами в условиях коры — постепенное его подкисление и окисление (условия, благоприятные для осаждения оксидов урана вблизи поверхности). Помимо снижения температуры снижение щелочности может происходить и вследствие кристаллизации альбита.

Редкометалльные пегматиты Шполяно-Ташлыкского района. В период 2,1—1,7 млрд лет в западном обрамлении Корсунь-Новомиргородского плутона происходит пегматитообразование. Здесь пространственно сопряжены урановорудные альбититы, пегматиты с U-Ta-Nb минерализацией и литиевые (с Be, Ta, Nb, Rb, Cs, Sn) пегматиты, в которых отсутствуют минералы урана и циркон. Полоховское месторождение находится в юго-западном обрамлении Корсунь-Новомиргородского плутона. Наиболее мощные зоны изменения кордиерит-биотитовых гнейсов, вмещающих редкометалльные пегматиты, обусловлены широкомасштабным кремнекислотным метасоматозом. Плагиоклаз замещается микроклином, укрупняются индивиды биотита, кварца, граната, почти исчезает кордиерит. Приуроченность этих процессов к кремнекислотному метасоматозу привязывает формирование пегматитов к ультраметаморфическому этапу (от 2,05 до 1,8 млрд лет назад). Оно происходит до начала широкомасштабного проявления альбитизации. Начало пегматитообразования связано с остаточными расплавами палингенных гранитоидов кировоградского комплекса. Время преобразования вмещающих гнейсов с образованием турмалин-кордиерит-биотитовых метасоматитов (содержащих литий в породообразующих минералах) — 1,905 млрд лет назад. Мусковит из зоны грейзенизации сподуменовых (допеталитовых руд) образован 1,8 млрд лет назад (K-Ar метод). Сподуменсодержащие пегматиты Шполяно-Ташлыкского района связаны с термальным событием, определившимся внедрением и становлением Новоукраинского массива, а образование альбит-петалитовых руд синхронно анортозит-габброидному комплексу Корсунь-Новомиргородского плутона [Металлические..., 2005]. Руда состоит из

петалита ((Li,Na)[AlSi₄O₁₀]) — 27,6—32,6 %, альбита (36,3—28,0 %), пертитового калиевого полевого шпата (19,1—20,9 %) и кварца (15,8—21,7 %). Основным носителем лития является петалит. Rb связан с калиевым полевым шпатом. Be, Ta, Nb, Sn сосредоточены в собственных минералах-носителях — хризоберилле и танатало-ниобатах, касситерите и станине соответственно, Be частично связан с кордиеритом.

Руда представлена взаимосвязанными и взаимопереходящими друг в друга кварц-микроклин-альбит-петалитовыми и кварц-микроклин-альбитовыми структурно-минеральными комплексами, которые развились метасоматически как по исходному петалитовому субстрату, так и по вмещающим гнейсам. Реликты ранних минеральных комплексов представлены корродированными блоками микроклина и сподумена (LiAl[Si₂O₆]) с включениями кварца, блоками гранулированного кварца.

Анализ. Формирование и постепенное обогащение пегматитов литием и другими элементами происходит все время, пока существуют коровые расплавы, обеспечивающие повышение температуры и привнесение метасоматизирующих рассолов, состав которых постепенно меняется. Об этом свидетельствует как замещение сподумена петалитом, так и увеличение доли альбита. Присутствие и графита, и карбоната говорит о постепенной смене условий на восстановительные, а среды — на щелочную.

Для образования и обогащения пегматитовых жил «полезными» компонентами, как и в случае с ураном, определяющим является поступление глубинного фторидно-натриевого флюида, разбавление хлоридно-калиевых флюидов фторидно-натриевыми в остаточных коровых очагах. При относительно невысоких давлениях фтор усваивается расплавом, а его присутствие приводит к целому ряду последствий. Влияние фтора выражается в понижении температуры обводненного солидуса до 550 °С. Накопление полезных компонентов в остаточных расплавах связано с изменением коэффициентов распределения между твердыми фазами и гранитным расплавом в присутствии фтора [Эндогенные..., 1991]. Для фторсодержащих расплавов равновесные значения комбинированных коэффициентов распределения между кристаллами и расплавом значительно меньше единицы: Li — 0,14—0,28; Cs — 0,30—0,50; Be — 0,08—0,40; F — 0,02—0,31; Nb — 0,05—0,09; Ta — 0,02—0,04; W — 0,01—0,20;

Sn — 0,02—0,20. Фракционирование кислой магмы при значениях комбинированных коэффициентов распределения меньше единицы приводит к накоплению рудного элемента в остаточном расплаве, что вызывает понижение комбинированного коэффициента распределения, а это, в свою очередь, вызывает еще большее накопление элемента — прогрессивный рост концентрации элемента в расплаве. Это приводит к формированию литий-фтористых гранитов и редкометалльных пегматитов, обогащенных как элементами, способными изоморфно замещать калий (Li, Rb), так и переносимыми в виде фторидных комплексов (Nb, Ta) на пересечениях проницаемых для глубинного флюида разломных зон. Это может свидетельствовать о том, что фторидно-натриевый флюид, влияние которого начало проявляться после гранитизации, является глубинным.

Изменения состава глубинного флюида, установленные по составу магматических пород, а затем месторождений полезных ископаемых, подтверждаются дополнительными параметрами.

Изменение рН в магматических породах и альбититах Ингульского мегаблока соответствует установленным зависимостям. Щелочная среда (рН=8,44) характерна для сиенитов и нерудных альбититов (рН повышается до 9,13). Водные вытяжки из кварца рудных альбититов имеют нейтральную среду (рН=7,02÷7,68). Подобные значения рН имеют вытяжки из кварца гранитов [Метаморфогенное..., 1985].

Эволюция состава флюида Ингульского мегаблока отражается в изменении состава полевых шпатов Северинского и Ватутинского месторождений. Образование и преобразование полевых шпатов происходит многократно. В литературных источниках выделяют ультраметаморфический, постгранитизационный и метасоматический этапы развития [Вольфсон, Королев, 1990; Фомин, Лазаренко, 2011]. По данным работ [Фомин и др., 2003; Фомин, Лазаренко, 2011], на ультраметаморфическом этапе образованы зональные плагиоклазы. Происходит раскисление андезина до олигоклаза, калиевые полевые шпаты представлены ортоклазом. Их температура образования 640—650 °С. В процессе постгранитизационного водно-кремнекислотного метасоматоза в условиях амфиболитовой фации образуются микроклин-пертиты и альбит при температурах 400—420 и 230—300 °С соответственно. Последующий щелочной метасоматоз на Ватутинском месторождении происходит при более

высоких температурах (320—410 °С) и повышенном содержании газовой фазы (30—50 %).

Олигоклаз-кварцевая минерализация является следствием постгранитизационного водно-кремнекислотного метасоматоза и синхронна появлению золота. На пострудном (для золота) этапе формируется карбонат-кварцевая ассоциация, а сидерит сменяется кальцитом. В процессе формирования Корсунь-Новомиргородского плутона все интенсивнее проявляется альбитизация. В работе [Фомин и др., 2003] указывается, что отложение урановых руд Ингульского мегаблока происходило из щелочных растворов на фоне падения температуры от 400—260 до 300—120 °С и давления до 90—40 МПа, снижения рН среды от 8—10 до 7—6 и резкого увеличения фугитивности кислорода.

Зависимость состава полевых шпатов от состава флюида в магматическом и метасоматическом процессах экспериментально изучена в работе [Пуртов и др., 2002]. Формирование основных плагиоклазов происходит в присутствии слабокислого окисленного хлоридно-водного флюида (до начала рассматриваемого процесса). Их раскисление и формирование микроклина — в процессе гранитизации, в котором по мере падения температуры увеличивается доля щелочей и особенно калия. Повышение температуры и альбитизация указывают на появление глубинного флюида, обогащенного натрием во время (накануне) формирования Корсунь-Новомиргородского плутона. Затруднительное протекание процесса альбитизации по сравнению с раскислением плагиоклаза объясняется уменьшением доли водного с хлором и увеличением карбонатного с фтором флюида в процессе и после его образования. Для ураноносных альбититов характерно наличие карбонатов (кальцита), практически отсутствующих в неураноносных натриевых метасоматитах [Метаморфогенное..., 1985].

Выводы. Для установления условий накопления урана, воссоздания Eh-pH условий в очагах дифференциации и гидротермальных растворах, важна корреляция его поведения с поведением титана, а последнего с калием. Так, для архейских окисленных расплавов, из которых образуются зеленокаменные структуры и гранитоиды Среднеприднепровского мегаблока, не характерно присутствие ни титана, ни калия. Хлор образует комплексы с железом, которые в составе водно-силикатного или водно-карбонатного окисленного и кислого флюида выносятся к поверхности, где

формируют железистые пласты, залегающие согласно с вулканогенными в зеленокаменных структурах. Окисленные, преимущественно водные флюиды архея, содержащие растворенные соли (карбонаты железа и магния, хлориды натрия), сохраняются только в шовных зонах в период 2,8—2,6 (?) млрд лет назад. Формируются железорудные провинции.

Около 2,1—2,05 млрд лет назад происходит резкая смена состава флюида. Его окислительный потенциал снижается, хотя присутствие воды еще фиксируется. К началу формирования Новоукраинского массива глубинные флюиды — щелочные водно-хлоридно-калиевые. Наблюдается подвижность титана и урана. Для обоих элементов характерно образование кислородных группировок. Железо концентрируется не в эксталяционных породах, а в силикатном расплаве. Его преимущественно двухвалентная форма указывает на присутствие воды при дифференциации расплавов обоих плутонов. Происходит разбавление щелочных глубинных флюидов.

На ультраметаморфическом этапе (табл. 4) вследствие попадания перегретых и обогащенных флюидом расплавов мантийной астеносферы в кору возникает слой плавления в коре. Этот этап завершается постгранитизационным водно-кремнекислотным метасоматозом, на котором отмечаются также проявления калиевого гидротермального метасоматоза с Li, Au.

Источником золота могут служить породы коры, погребенные при формировании ингуло-ингулецкой серии. Экстракция золота в расплав возможна только в окислительных условиях в присутствии хлорид-ионов, активность которых наблюдается при формировании микроклиновых гранитоидов новоукраинского и кировоградского комплексов. Золото накапливается в остаточных расплавах, обогащенных хлоридно-водно-силикатными флюидами, которые выносятся к поверхности по проницаемым зонам разломов в периоды тектонической активности. Восстановление и осаждение золота происходит при взаимодействии гидротермального раствора, переносящего комплексы с вмещающими породами, содержащими графит и двухвалентное железо в сульфидной форме. Выпадение золота могло быть вызвано поступлением карбонатного флюида, обусловившего незначительное повышение щелочности.

Поступление карбонатно-фторидно-натриевого флюида приводит к повышению щелочности в мантийном очаге и обуславливает обогащение расплавов титаном. Расслоение

Т а б л и ц а 4. Отражение особенностей глубинного процесса в составе магматических комплексов и месторождений полезных ископаемых

Этапы развития, магматические комплексы	Магматические породы	Особенности метасоматического процесса	Особенности состава полевых шпатов месторождений	Особенности глубинного процесса	Полезные ископаемые (компоненты)
Новоукраинский плутон	Габбро-монцонитовая формация (2,037—млрд лет) Монцониты, сие-ниты, граниты			Повышение калиевой щелочности в мантийном очаге (на глубине 40—50 км). Внедрение щелочных расплавов, обогащенных калием и силикатно-хлоридно-водным флюидом в кору	
Ультра метаморфический этап	Граниты плутона (2,036 млрд лет) Кировоградские граниты	Отношение K/Na — 1,5—1,9, гранитоды обогащены U, образуются кварц-полевошпатовые метасоматиты с U		Формирование корового очага плавления, обогащенного силикатно-водным хлоридно-калиевым флюидом, с несколько повышенным окислительным потенциалом, T=650 °C	Au (U, Ti)
Посттранзитивационный		Посттранзитивационный водно-кремнекислотный метасоматоз	Зональный андезит, гомогенный олигоклаз, микроклинизация	Развитие корового очага, увеличение доли воды в силикатном хлоридно-калиевом флюиде, T=540÷480 °C	Золоторудная минерализация Au
Литий-фтористые граниты		Микроклинизация, проявление калиевого гидротермального метасоматоза с Li, Au (карбонат — сидерит)	Микроклин-пертит с пертитами распада (альбит), эмульсия альбита между пертитами	Сокращение коровой астеносферы. Появление в коровом очаге незначительного количества карбонатной составляющей, повышение щелочности флюида, T=300÷230 °C	Li Пегматиты 1,835 млрд лет
Корсунь-Новомиргородский плутон	Анортозиты, полевошпатовые ультрамафиты 1,756—1,725 млрд лет			Смешение щелочного карбонатно-фторидного флюида с кальцием и натрием с водными хлоридно-калиевыми. Проявление несмесимости в мантийном очаге	Ti Магматические месторождения титана
Этап щелочного метасоматоза	Монцониты Рапакиви Граниты 1,752 млрд лет	Альбитизация, образование карбонатов (кальцита) и магnezияльных алюмосиликатов (хлорита, флогопитта)	Альбитизация микроклин-пертитов	Смешение карбонатно-фторидно-натриевого флюида, переносщего уран с водным в коровом очаге. Нейтрализация щелочного флюида. Обогащение пегматитов литием, T=410÷320 °C	+Li U Ураноносные альбититы 1,756—1,72 млрд лет
Натриево-рудно-карбонатный этап		Образование низкотемпературного альбита, Са-Mg карбонатов и главной массы рудных силикатов, титанатов	Альбитизация олигоклаза, появление лейстового альбита рудных ассоциаций	Привнесение Na, Са, Mg, редких металлов щелочными фторидно-карбонатно-натриевыми флюидами, T=260÷240 °C	U

расплавов в мантийном очаге происходит при участии флюида. Карбонатно-фторидно-натриевый, поступающий на их глубины, взаимодействует с водно-хлоридно-калиевым. Первичный расплав расслаивается. В Корсунь-Новомиргородском плутоне в «анортозитовой» фазе концентрируются кремнезем, глинозем, кальций и щелочи, в габбро-норитовой — элементы, образующие хлоридные комплексы (железо, магний и титан). Большое значение для накопления ильменита имеет и дифференциация, протекающая непосредственно при кристаллизации интрузивного тела.

Месторождения урана формируются на этапе щелочного и натриево-рудно-карбонатного метасоматоза. Химические свойства урана обуславливают достаточно сложное его поведение в геохимических средах. Для экстракции урана в расплав (раствор) необходимы щелочные условия — присутствие карбонатно-натриевых флюидов. Шестивалентный уран почти полностью комплексируется с образованием уранилдикарбонатных и уранилтрикарбонатных ионных компонентов. Для образования браннерита и уранинита необходимо извлечение урана из состава комплекса и восстановление до U^{4+} . Для этого благоприятна слабокислая — нейтральная область рН, в которой происходит кристаллизация браннерита в гидротермальных условиях, повышение активности гидроксильных ионов.

Таким образом, щелочная среда в очаге плавления, где происходит экстракция урана карбонатно-натриевыми флюидами, должна смениться на нейтральную — слабокислую, т. е.

содержать ОН-группы и хлор. При формировании месторождений урана главную роль играет инверсия поведения фтора при низких давлениях (подробно рассмотрена в работе [Усенко, 2013]), существование «промежуточного» корового очага, в котором происходит смешение мантийных карбонатно-фторидно-натриевых и коровых водных хлоридно-калиевых флюидов. Это приводит к нейтрализации щелочных глубинных флюидов, а при падении температур и давлений — к повышению их кислотности. Появление фторидно-карбонатно-натриевого флюида обусловит повышение концентрации урана в альбитизирующем растворе, а его смешимость с водными флюидами в условиях коры приведет к постепенному его подкислению и окислению — условиям, благоприятным для осаждения оксидов урана вблизи поверхности.

Формирование редкометалльных пегматитов Шполян-Ташлыкского района начинается на постгранитизационном этапе, а далее связано с изменением состава глубинного флюида. Пополнение карбонатно-фторидно-натриевыми флюидами корового очага плавления приводит к накоплению в остаточных расплавах Li, Cs, Be, Nb, Ta, Sn и обогащению ими пегматитовых жил.

При образовании месторождений Ингульского мегаблока источником полезного компонента могут служить расплавы подкоровой астеносферы, остаточные очаги плавления в коре, погребенные месторождения. Однако его экстракция, накопление, перенесение к поверхности во всех случаях происходят при участии глубинного расплава и флюида.

Список литературы

- Бхаттчарайя С., Паниграйи М. К. Гетерогенность флюидных характеристик в районе Рамагири-Пенакачерла восточной части кратона Дарвар: связь с золоторудной минерализацией // Геология и геофизика. — 2011. — 52, № 11. — С. 1821—1834.
- Вольфсон Ф. И., Королев К. Г. Условия формирования урановых месторождений. — Москва: Недра, 1990. — 288 с.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия: Пер. с англ. — Москва: Мир, 1968. — 368 с.
- Геологические структуры эндогенных урановых рудных полей и месторождений / Крупенников В. А., Толкунов А. Е., Хорошилов Л. В. и др. — Москва: Недра, 1986. — 231 с.
- Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой / Под ред. Н. П. Щербака. — Киев: Наук. думка, 2008. — 240 с.
- Золоторудное поле Колар (Индия) / Под. ред. Ф. В. Чухрова. — Москва: Наука, 1988. — 232 с.
- Коваленко Н. И., Рыженко Б. Н., Присягина Н. И., Бычкова Я. В. Экспериментальное исследование растворимости уранинита в водных растворах HCl при 500 °C и 1 кбар // Геохимия. — 2011. — № 3. — С. 269—276.
- Котельникова З. А., Котельников А. Р. Синтетические NaF-содержащие флюидные включения // Геохимия. — 2002. — № 6. — С. 657-666.
- Мерна Т. П., Выгралак Э. С. Исследование флюидных включений урановых и медных минеральных

- систем в прослое Мерфи (Северная Австралия) // Геология и геофизика. — 2011. — 52, № 11. — С. 1802—1820.
- Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Металлические полезные ископаемые / Под ред. Н. П. Щербака. — Киев-Львов: Центр Европы, 2005. — Т. 1. — 785 с.*
- Метаморфогенное рудообразование в докембрии. Физико-химические основы теории метаморфогенного рудообразования / Под ред. Я. Н. Беловеца. — Киев: Наук. думка, 1985. — 204 с.*
- Недумов И. Б. Генезис гранитов и гранитогенная металлогения. — Москва: Наука, 1988. — 143 с.*
- Пуртов В. К., Анфилов В. Н., Егорова Л. Г. Взаимодействие базальта с хлоридными растворами и механизм образования кислых расплавов // Геохимия. — 2002. — № 10. — С. 1084—1097.*
- Усенко О. В. Глубинное развитие Ингульского мегаблока Украинского щита в период формирования Новоукраинского и Корсунь-Новомиргородского плутонов // Геофиз. журн. — 2013. — 35, № 3. — С. 54—69.*
- Усенко О. В. Дифференциация расплавов в условиях верхней мантии // Геофиз. журн. — 2012. — 34, № 1. — С. 78—94.*
- Усенко О. В. Меденосность и алмазосность Волыно-Подольской плиты // Геофиз. журн. — 2011. — 33, № 1. — С. 91—103.*
- Усенко О. В. Тепловой поток и современная активизация Донецкого бассейна // Геофиз. журн. — 2002. — 24, № 5. — С. 102—111.*
- Фомин Ю. А., Демихов Ю. Н., Лазаренко Е. Е. Модель эволюции рудообразующей флюидной системы Севериновского месторождения урана (Украинский щит) // Геохімія та екологія: Зб. наук. праць. — Київ: Вид. Ін-та геохімії навколишнього середовища НАН України, 2003. — Вип. 8. — С. 169—178.*
- Фомин Ю. А., Лазаренко Е. Е. Полевые шпаты ураноносных альбититов Украинского щита // Доп. НАН України. — 2011. — № 5. — С. 128—134.*
- Щербаков И. Б. Петрология Украинского щита. — Львов: ЗукЦ, 2005. — 366 с.*
- Эндогенные источники рудного вещества / Отв. ред. Ф. В. Чухрова. — Москва: Наука, 1991. — 248 с.*
- Duchesne J. C., Shumlyansky L. V., Charlier B. The Fedorivka layered intrusion (Korosten Pluton, Ukraine): An example of highly differentiated ferrobasaltic evolution // Lithos. — 2006. — 89. — P. 353—376.*
- Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. — Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, USA, 2006. — 655 p.*