

Еволюція складу мантійних флюїдів у докембрії (на прикладі залізистих формацій Українського щита)

О.В. Усенко, 2022

Інститут геофізики ім. С.І. Субботіна НАН України, Київ, Україна
Надійшла 8 липня 2021 р.

Основні залізисті формації світу утворюються від 3,5 до 1,9 млрд років і мають три головні піки прояву: 3,2—2,7, 2,6—2,5 та 2,0—1,9 млрд років тому. На Українському щиті виділено три залізисті формації, що відповідають цим періодам: залізисто-кремнисто-вулканогенна (ЗКВ), залізисто-кремнисто-сланцева (ЗКС), та залізисто-кремнисто-карбонатна (ЗКК). Джерелом речовини залізистих формацій та супутніх первинно-вулканогенних та хемогенно-осадових пластів є магматичні розплави термальної астеносфери.

ЗКВ формація архею присутня у зеленокам'яних структурах граніт-зеленокам'яних областей. Залізисті породи — джеспери, що складаються із суміші кварц-магнетитових, вулканогенних силікатних та карбонатних (сидеритових та брейнеритових) прошарків, залягають переважно серед амфіболітів та коматіїтів. У їхньому складі обов'язкові залізисті амфіболи та піроксени. Подібні породи утворюються за наявності окислюючих та окислених флюїдів (O^{2-} , CO_2 , H_2O , SiO_2), та високої активності Si , що забезпечує існування суміші розплавів і флюїдів.

ЗКС формація утворюється на межі архею та палеопротерозою. Нижня та верхня частини продуктивної товщі складені карбонатами заліза, а в центрі відокремлюються кварц-магнетитові та кварц-гематитові прошарки. Відділення у самостійну фазу водно-силікатного флюїду, що переносить хлоридні комплекси заліза, засвідчує підвищення лужності флюїдів і розплавів астеносфери при збереженні високого окисного потенціалу. На підвищення лужності вказує наявність графіту у супутніх сланцевих пластах.

ЗКК формація територіально пов'язана з розломними зонами мантійного закладення. Асоціює з магматичними породами (серпентинітами) і сланцевими пластами (високомагнезійними та високоглиноземистими сланцями з графітом), утвореними в лужному середовищі (за участі карбонатно-фторидно-натрових флюїдів) на глибині не менш як 250 км, в умовах високого окисного потенціалу. Залізисто-карбонатні породи, які включають олівін та гематит, утворені з карбонатної фази, що відокремлюється з тієї самої глибини.

Спрямована зміна складу залізистих формацій відображає еволюцію складу глибинних флюїдів і розплавів та пов'язана із самоорганізацією оболонок Землі.

Ключові слова: залізисті формації, архей, протерозой, Український щит, флюїди, періодизація, еволюція, геохімія заліза.

Вступ. Утворення залізистих формацій — результат складної взаємодії тектонічних, магматичних та осадових процесів. Глибинне джерело речовини залізистих пластів, передбачуване М.П. Семененком [Железисто-кремнистые..., 1978], сьогодні не заперечується [Bekker et al., 2010; Condie, 2011 та ін.]. Вивчення умов сучасного відкладення заліза в рифтових зонах

і дні океанів показало, що стратиформні поклади утворюються при розвантаженні гідротермальних металоносних розсолів на дні морських басейнів [Эмери и др., 1974; Лисицин и др., 1990 та ін.]. Джерелом речовини і тепла є розплави термальної астеносфери. Температури розсолів, склад залізисто-кремнистих гелів і мінералів, що з них кристалізуються, мало залежать від

умов на дні морського басейну, солоності води та ін. [Эмери и др., 1974; Каминский, 2009].

Залізисті формації докембрію просто-риво й хронологічно пов'язані з магматичними породами, насамперед з основними та ультраосновними, розплави яких надходять з мантиї [Isley, Abbott, 1999]. На Українському щиті (УЩ) виділені залізисто-кремнисто-вулканогенна (ЗКВ), залізисто-кремнисто-сланцева (ЗКС) і залізисто-кремнисто-карбонатна (ЗКК) формації. На думку Я.М. Белевцева, в працях якого встановлено закономірності зміни складу залізистих формацій протягом архею та палеопротерозою, «ступінь відмінності геологічної будови залізородних формацій настільки велика, що її неможливо охопити єдиною генетичною моделлю в рамках осадової концепції» [Железисто-кремнистые..., 1991, с. 22]. Еволюцію складу первинно-вулканогенних та хемогенно-осадових порід центральної та східної частин УЩ розглянуто в праці [Бордунов, 1983].

У статті використано номенклатуру та наведено описи розрізів і мінеральний склад пластів за працями [Железисто-кремнистые..., 1978, 1991; Ярощук, 1983; Бордунов, 1983; Стратиграфические..., 1985]. Залізисто-кремністі породи (залізисті кварцити) — це смугасті утворення з тонким чергуванням яшми (кварцу), гематиту-магнетиту та/або сидериту, а також залізисто-силікатних мінералів (хлориту, кумінгтоніту, гіперстену, фаяліту, амфіболу). У багатьох публікаціях всі різновиди залізистих порід називають джеспілітами (див., наприклад, [Сукач, 2014]). Однак кожен різновид має особливості та зустрічається тільки в певних формаціях. Джеспіліти та залізисті роговики (джеспери) складені яшмою і залізородними прошарками. Джеспери, на відміну від типових джеспілітів, крім яшми, магнетиту, гематиту містять силікати й карбонати. Евлізити (ітабірیتی, таконіти) — крупнокристалічні породи, метаморфізовані до гранулітової фації. Складаються з кварцових і рудних магнетитових та гематитових смуг. Типо-

ві джеспіліти зустрічаються тільки в ЗКС формації, джеспери — переважно в ЗКВ, але є і в ЗКС формації, а евлізити — виключно в ЗКК формації. Для архейських руд типовими є сидероплезит і магнетит, який поступається йому за кількістю. У ЗКС формації головними є магнетит і гематит, а сидероплезит другорядний. У ЗКК формації широко представлений гематит, вміст магнетиту зменшується, а серед карбонатів розвинені доломіт і анкерит.

Проведено зіставлення залізистих формацій і супутніх порід з метою визначення спрямованої зміни складу мантийних розплавів і флюїдів, з яких вони утворені.

Висновки, які обговорюються в статті, базуються на низці тверджень, обґрунтованих у працях автора [Усенко, 2014, 2018]. Вважається, що магматичні та хемогенно-осадові (залізисті, карбонатні, алюмосилікатні та ін.) породи, що залягають послідовно, є продуктами реакцій між силікатним розплавом і несилікатним флюїдом на покрівлі термальної астеносфери. Її розміщення можна вважати відповідним розміщенню межі літосфери й астеносфери. Напрямок реакцій, склад їх продуктів, а також структура розплаву визначаються розташуванням шару плавлення (*PT*-умовами) і складом супутнього флюїду, що взаємодіє з розплавом термальної астеносфери. Розташування границі астеносфери і літосфери залежить від протікання геодинамічного процесу: змінюється у часі під однією територією і може бути різним під суміжними. Диференціація розплаву та взаємодії між ним і флюїдом можуть відбуватися на рівнях 50, 100, 150, 250 км. Введення умовних рівнів дає змогу оцінити температуру розплаву і тиск на глибині диференціації.

Висновки про перебіг фізико-хімічних процесів, які відбуваються в мантийних осередках плавлення, є дискусійними. Пропонується спрощена фізико-хімічна модель, яка у першому наближенні відображає склад і поведінку речовини на покрівлі шару плавлення з урахуванням *PT*-умов, які зумовлені глибиною його розташування. У статті відображено най-

більш загальні тенденції. Імовірні причини варіацій складу товщ і окремих мінералів кожної формації більш докладно розглянуто в роботах [Усенко, 2014, 2015а,б, 2019].

Геохімія заліза. Форма знаходження заліза, як і будь-якого полівалентного металу, залежить від окисно-відновного потенціалу (Eh) та кислотності-лужності (рН) у фазі (розплаві, розчині, флюїді) [Гаррелс, Крайст, 1968]. Рис. 1 демонструє неможливість існування водорозчиненого заліза в умовах поверхні, як пропонується в роботі [Мельник, 1986], тому що в цьому випадку розчин (морська вода) повинен мати вкрай кислу реакцію. Температури (T) у мантійному осередку плавлення можуть змінюватися від 1200 до 2000 °С, тиск (P) — від 1,2 до 8 ГПа, у гідротермальних розчинах і флюїдах становити 250—600 °С при P до 0,5 ГПа. Eh і рН варіюють у широких меж-

ах. У цих умовах залізо може знаходитись в іонній формі.

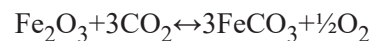
Найсприятливішими для міграції заліза є хлоридні комплекси. У кислих умовах встановлюються високі концентрації заліза у формі FeCl_2 та FeCl_3 . У присутності води та/або при незначному підвищенні лужності (наприклад, при появі карбонатного флюїду) залізо випадає зі складу хлоридного комплексу.

Висококонцентровані термальні хлоридно-водні розчини спроможні переносити значні концентрації заліза у вигляді комплексних сполук:

- $\text{Na}(\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_4)$ — у розчинах хлоридів лужних металів (слабколужне середовище);
- $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_4)$ — у розчинах CaCl_2 (нейтральне середовище);
- $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_4)$ — у реакції з HCl (кисле середовище).

Наявність хлору у складі водного флюїду має декілька наслідків. При додаванні навіть незначної кількості хлору істотно підвищується сумісність водного, карбонатного флюїдів і силікатного розплаву [Мюллер, Саксена, 1980]. Вже при $P=1$ ГПа і $T=600\div 700$ °С за наявності водного розчину HCl з базальту екстрагується кремнезем [Пуртов и др., 2002]. Тому флюїди є водно-силікатними. З них на поверхні кристалізуються дві мінеральні асоціації: кварц-магнетит (кислі) та кварц-альбіт (нейтральні). Кількість глинозему незначна.

Істотний вплив на форму знаходження заліза має тиск. Наприклад, реакція



за високого тиску зміщується вліво, а при зниженні — вправо, а кисень з'єднується з воднем (утворюючи воду) і кремнієм (утворюючи SiO_2), а також іншими компонентами, наявними в розплаві (флюїді). У всіх випадках кількість вільного кремнезему й карбонатної фази збільшується при зменшенні тиску на глибині диференціації.

Зі зростанням тиску ($P \geq 3$ ГПа) збільшується окисний потенціал розплавів і флюїдів [Чекалюк, 1980; Wyllie, Ryabchikov,

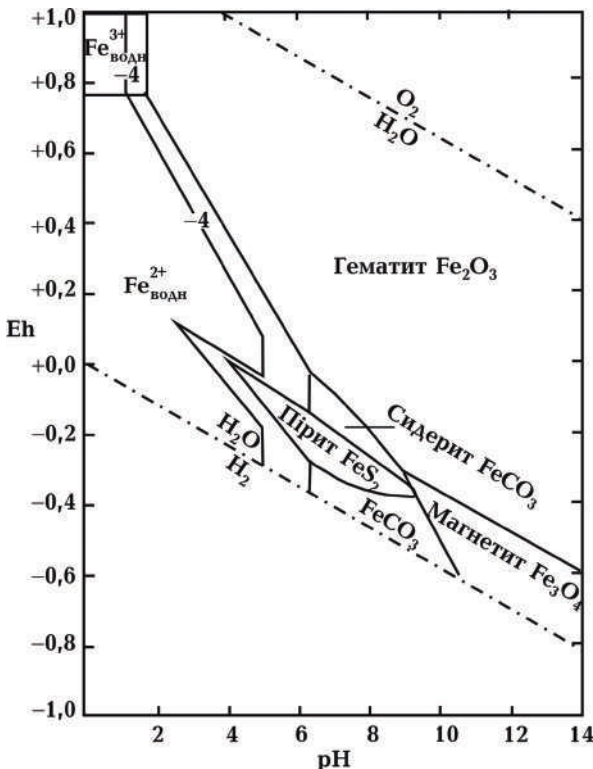
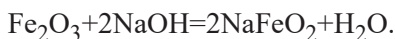
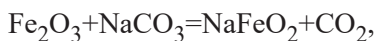


Рис. 1. Співвідношення стійкості оксидів, сульфідів і карбонату заліза при 25 °С та 1 атм загального тиску у присутності води. Сума CO_2 — 10^0 , сума сірки — 10^{-6} [Гаррелс, Крайст, 1968].

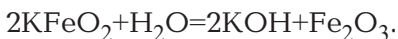
Fig. 1. Stable oxides, sulfides and iron carbonate correlation, with water presence, in 25 °С and 1 atm of general pressure. CO_2 amount — 10^0 , sulfur amount — 10^{-6} [Garrels, Christ, 1968].

2000]. При високому окисному потенціалі в розплаві активні Cr і Mg, при незначному зниженні — Cu, Ni, Co, які утворюють комплексні сполуки з Cl. При істотному зниженні окисного потенціалу у складі водного флюїду з хлором концентрується калій, лужність розчину підвищується.

Утворення лужних та ультралужних силікатних розплавів відбувається за високої активності карбонатних флюїдів з фтором та натрієм. В умовах високої активності флюїдів з фтором при $P > 1,5$ ГПа кремнекисневі тетраедри розпадаються. Кисень витрачається на окиснення вуглецю. Карбонатний флюїд-розплав відокремлюється в самостійну карбонатну фазу. Виникають карбонатні експлозії — кімберліти, карбонатити [Mitchell, 2004 та ін.]. Супутня силікатна фаза характеризується дефіцитом кисню. В ній знижуються кількості кальцію та заліза, які екстрагуються до карбонатної фази. У складі силікатної породи часто наявні фельдшпатоїди [Edgar, Mitchell, 1997]. Активність фтору призводить до значного збільшення частки глинозему щодо кремнезему. З лужними розплавами пов'язані вільний водень (за високого тиску) і вуглеводні ($P \leq 3$ ГПа). Індикатором наявності фтору є збагачення елементами, що утворюють фторидні комплекси (Nb, Ta та ін.). При високій лужності і особливо в умовах дефіциту кисню залізо окислюється до Fe^{3+} і може входити до кремнекисневих тетраедрів лужних силікатів (наприклад, у Чернігівському комплексі карбонатитів) [Усенко, 2014]. В ультралужному середовищі реакції можуть відбуватися за схемою взаємодії з карбонатом натрію:



При появі (підвищенні активності) води утворюється лужний розчин, а залізо знаходиться у вигляді Fe^{3+} :



Відношення Fe_2O_3/FeO в розплаві та флюїді, що утворюються в мантії, залежить не тільки від окисно-відновного по-

тенціалу. У разі підвищеної лужності при дефіциті кисню (і кремнезему) залізо є відновником, окиснюючись до Fe^{3+} .

Рухливість заліза визначається входженням до складу хлоридних комплексів. Присутність хлору зумовлює кисле чи нейтральне середовище. Лужне середовище є несприятливим для концентрації заліза. За наявності навіть незначної кількості водно-силікатного флюїду хлоридні комплекси заліза концентруються в самостійній водно-силікатній фазі, яка може відокремлюватися в карбонатному флюїді. При кристалізації на поверхні карбонатної матриці утворюються кварцові відокремлення (прошарки), у складі яких гематит є обов'язковим. У лужних породах збільшується частка гематиту щодо магнетиту. Оксиди заліза асоціюють з глиноземистою шпінеллю та ільменітом.

Склад карбонатів, присутніх у складі супутніх пластів в усіх залізистих формаціях, реагує на зміни рН і Eh. Підвищення вмісту магнію в карбонатному флюїді та силікатному розплаві завжди свідчить про збільшення тиску на глибині диференціації до 7—8 ГПа. При високому окисному потенціалі та в кислому середовищі формуються карбонати магнію (брейнерит, магнезит), які змінюються карбонатами заліза (сидероплезит) при зниженні Eh. У нейтральному і, особливо, в лужному середовищі карбонати представлені кальцієвими різновидами. Тому при високому окисному потенціалі утворюється доломіт, при зниженні активності кисню — кальцит.

За *PT*-умов кори і мантії H_2O , CO_2 і вуглеводні являють собою надкритичні рідини. За аналогією з поведінкою флюїду в *PT*-умовах поверхні вважається, що зміна стану призводить до прискорення кінетики хімічних взаємодій у системі кристал—розплав—флюїд, а напрямок самих реакцій є аналогічним тим, що відбуваються при тиску і температурі поверхні. Використання результатів експериментів, проведених при $P = 3 \div 8$ ГПа і $T = 900 \div 1600$ °C [Edgar, Mitchell, 1997; Mitchell, 2004; Tumiami et al., 2013 та ін.], дає змогу врахува-

ти вплив тиску на напрямок реакцій, склад мінералів і залишкових розплавів. Частина передбачуваних реакцій відображена в складі суміжних пластів, утворених у результаті фізико-хімічних взаємодій, що відбуваються на покрівлі шару плавлення [Усенко, 2014]. Отже, у якості контролю припущень про напрямок перебігу реакцій використовується склад їх продуктів — метаморфізованих ексгалаційно-осадових і магматичних порід.

ЗКВ формація архею. Залістисті пласти Алгома типу — одна із складових всіх зеленокам'яних структур світу, не менш характерна, ніж коматііти та граніти тона-

літ-тронд'єміт-грандіоритової (ТТГ) формації. Проведено кореляцію розрізів зеленокам'яних структур Середньопридніпровського мегаблока (СПМБ), що доводить їх утворення в єдиному геодинамічному процесі [Бордунов, 1983; Сукач, 2014; Усенко, 2019].

Залістисті пласти розміщені у всіх структурах СПМБ (рис. 2, 3) і присутні в усіх світах конкської серії (В1—В6 на рис. 4) [Железисто-кремнистые ..., 1978; Бордунов, 1983; Сукач, 2014]. Найбільш збагачені мінералами заліза породи нижньої толейтової формації, проте загальні геохімічні тренди зберігаються і у верхніх світах, змі-

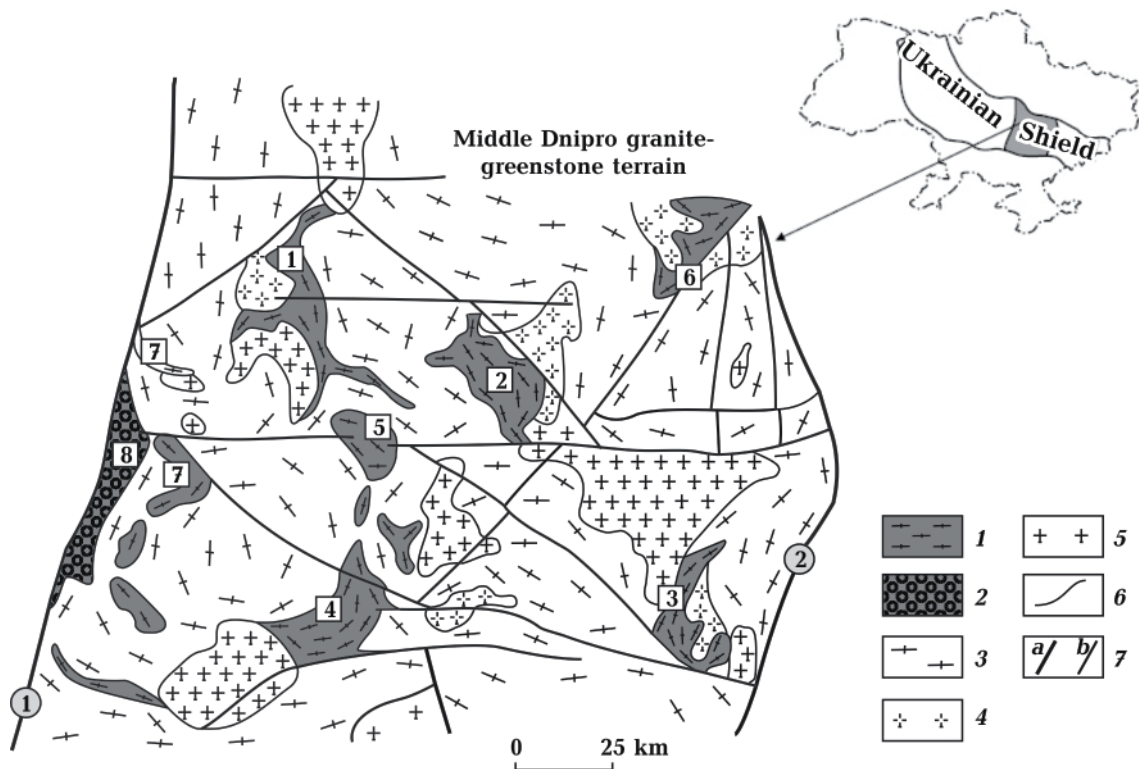


Рис. 2. Геологічна схема Середньопридніпровської граніт-зеленокам'яної області [Сукач, 2014]: 1 — мезоархейські зеленокам'яні утворення, 2 — палеопротерозойські відклади, 3 — мігматити (немає поділу на аульську, слагородську та дніпропетровську товщі), 4 — плагіограніти, 5 — граніти, 6 — геологічні межі, 7 — розломи (а — регіональні (1 — Криворізько-Кременчуцький, 2 — Оріхово-Павлоградський), б — головні). Номери структур (цифри в квадратах): 1 — Верховцівська, 2 — Сурська, 3 — Конкська, 4 — Чортомлицько-Сольонівська, 5 — Софіївська, 6 — Білозерська, 7 — Жовтоводська, 8 — Криворізька.

Fig. 2. The geological scheme of Middle Dnieper granite-greenstone area [Sukach, 2014]: 1 — Mesoarchean greenstone formations, 2 — Paleoproterozoic deposits, 3 — migmatites (there is no division into the Aulsuk, Slavgorod and Dnipropetrovsk strata), 4 — plagiogranites, 5 — granites, 6 — geological boundaries, 7 — faults (a — regional (1 — Kryvyi Rih-Kremenchugsky, 2 — Orekhovo-Pavlogradsky), б — the main ones). Numbers of structures (numbers in squares): 1 — Verkhovtsevskaya, 2 — Surskaya, 3 — Konkskaya, 4 — Chertomylyksko-Solenovskaya, 5 — Sofievskaya, 6 — Belozerskaya, 7 — Zheltovodskaya, 8 — Krivorozhskaya.

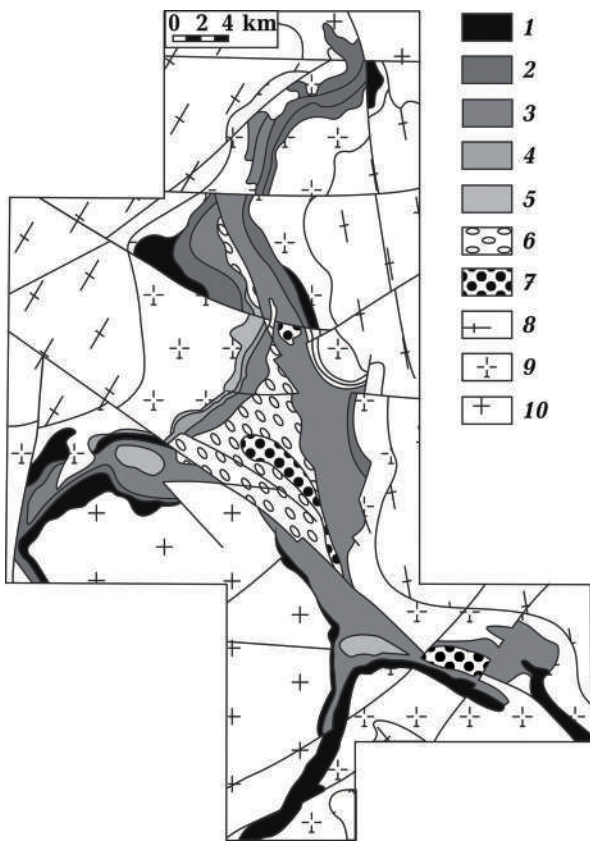


Рис. 3. Схематична геологічна карта Верховцівської зеленокам'яної структури [Сукач, 2014]: 1—5 — конкська серія, сурська світа (1 — перша підсвіта (породна асоціація B1), 2 — друга підсвіта (B2 та B3), 3 — третя підсвіта (B4), 4 — алферівська світа (B5), 5 — солонянська світа (B6)); 6, 7 — білозирська серія (6 — Михайлівська світа (B7); 7 — тепловська товща (B8)); 8—10 — гранітоїди (8 — мігматити, 9 — плагіограніти, 10 — двопольовошпатові граніти).

Fig. 3. Verkhovtsevskaya greenstone structure schematic geological map [Sukach, 2014]: 1—5 — Konk'skaya series, Surskaya suite (1 — first subformation (rock association B1), 2 — second subformation (B2 and B3), 3 — third subformation (B4), 4 — Alferovskaya suite (B5), 5 — Solonyanskaya Formation (B6)); 6, 7 — Belozerskaya Series (6 — Mikhailovskaya Formation (B7), 7 — Tepovskaya strata (B8)); 8—10 — Granitoids (8 — migmatites, 9 — plagiogranites, 10 — two-feldspar granites).

нюючись лише в тепловській товщі (B8 на рис. 4) [Стратиграфические..., 1985].

Розрізам нижньої метабазитової (толеїтової) формації (B1—B3 на рис. 4) властива однакова послідовність залягання залізистих порід: червоноколірні магнетитові кварцити змінюються строкатими кумінгтоніт-магнетитовими і далі — сіроколірними кумінгтоніт-сидероплезитовими.

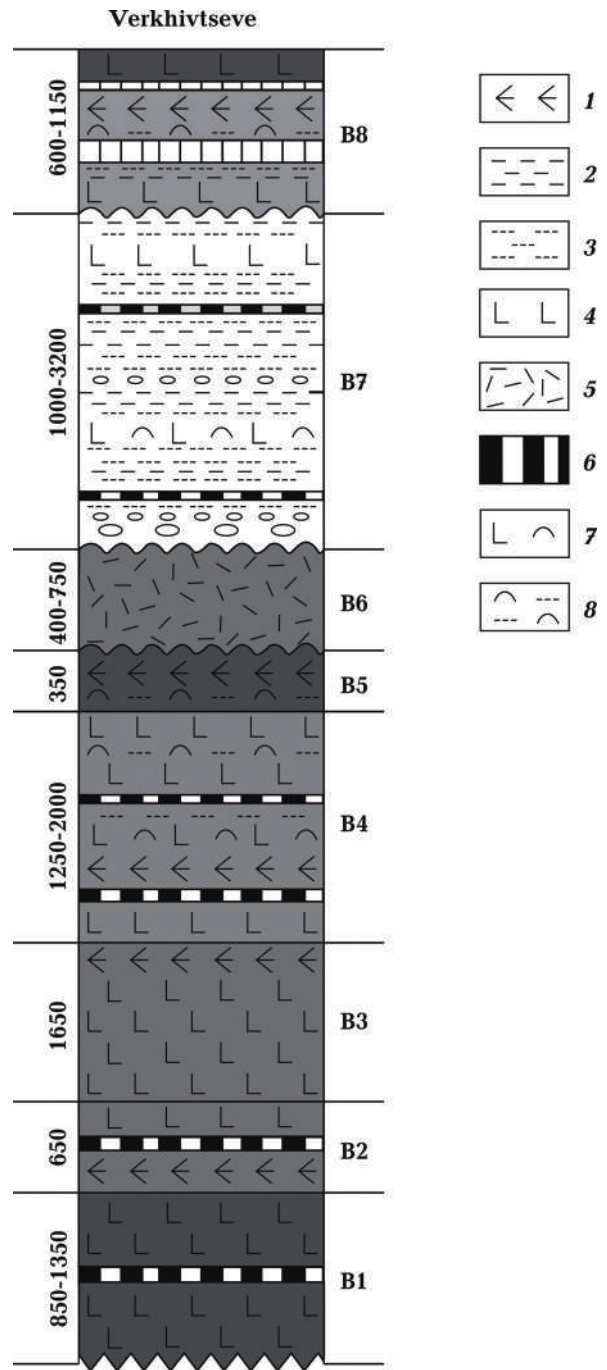


Рис. 4. Стратиграфічна колонка-розріз Верховцівської структури [Сукач, 2014]. Метаморфічні породи: 1 — коматііти, 2 — алевроліти, аргіліти, 3 — пісковики, 4 — базальти, долерити, андезити, 5 — дацити, ріоліти, 6 — залізисті кварцити, 7 — туфи і туфолови основного складу, 8 — туффіти.

Fig. 4. Stratigraphic column-section of the Verkhovtsevo structure [Sukach, 2014]. Metamorphic rocks: 1 — komatiites, 2 — siltstones, mudstones, 3 — sandstones, 4 — basalts, dolerites, andesites, 5 — dacites, rhyolites, 6 — ferruginous quartzites, 7 — tuffs and tuffolavas of basic composition, 8 — tuffites.

У верхніх ритмо-пачках поряд з метабазитами присутні ультрабазити (коматііти), що передують розвитку базит-ультрабазитової (коматіітової) формації [Бордунов, 1983]. Тобто склад залізистих пластів змінюється із зміною складу мантийних розплавів (табл. 1, 2).

Базит-ультрабазитова (коматіітова) формація (В4 на рис. 4, табл. 3) відрізняється від метабазитової великою контрастністю порід: від дунітів і гарцбургітів, пікритів, через базальти і андезити до кислих, при переважаючій більшості ультрабазитів [Бордунов, 1983]. Серпентиніти за складом

відповідають дунітам, а актинолітити — піроксенітам. Відповідно до сучасної номенклатури — це коматііти (вулканогенні ультраосновні породи). Характерні величезні за потужністю (2—4 км) тіла серпентинітів (коматіітів), які перешаровуються з кварц-альбіт-карбонатними породами. В ультрабазитовій формації Верховцівської структури залізисті породи розвинені локально. Малорудні силікатно-залізисті джеспери (3—34 м) асоціюють з серпентинітами та актинолітитами (7—85 м) (див. табл. 3).

Верхня залізисто-кремнисто-сланцево-кератофірова (джеспіліт-лептитова, слан-

Т а б л и ц я 1. Розріз толейтової формації (В1—В3) Верховцівської зеленокам'яної структури [Железисто-кремнистые..., 1978]

Пачки	Породи
1 з	Перешарування амфіболітів і спілітів з кварц-хлоритовими туфосланцями, залізистими роговообманково-кунінгтоніт-магнетитовими кварцитами та альбіт-роговообманково-епідотовими спілітами. Тонкопрошаркова будова: десять прошарків залізистих порід перешаровані з дев'ятьма пропластками туфосланців і дев'ятьма пропластками ортопорід
1 р	Серпентин-тремолітові й хлорит-актинолітові сланці (ультрабазити)
2 з	Роговообманково-магнетитові кварцити. Туфосланцеві прошарки: карбонат-кварц-хлоритові, альбіт-хлорит-роговообманкові та магнетит-роговообманкові сланці. Ортопороди представлено альбіт-роговообманковими спілітами.
2 р	Містить альбіт-актиноліт-роговообманкові спіліти та роговообманково-магнетитові кварцити; переважають альбіт-біотит-хлорит-актинолітові, хлорит-тремоліт-актинолітові, хлорит-карбонат-талькові сланці
3 з 3 р	Епідот-карбонат-кварц-біотит-хлоритові сланці та альбітити, що змінюються стильпномелан-кунінгтоніт-магнетитовими та роговообманково-магнетитовими кварцитами з високим вмістом магнетитового заліза
4 з	Прошарки залізистих кварцитів, хлорит-кунінгтонітових сланців та амфіболітів, епідот-альбіт-роговообманкові спіліти

Примітка: з — залізиста пачка, р — розділяюча пачка.

Т а б л и ц я 2. Склад залізистих порід Верховцівської зеленокам'яної структури [Железисто-кремнистые..., 1978]

Прошарок	Мінеральний склад, %						
	кварц	магнетит	сидерит	анкерит	біотит	кунінгтоніт	хлорит
Кварц-магнетитовий	30—60	30—60	0—15	—	0—5	—	0—10
Кварц-магнетит-сидеритовий	20—40	20—40	10—50	—	0—10	—	—
Сидеритовий	10—30	0—15	40—80	—	—	—	—
Кварцовий	70—100	0—10	0—10	—	0—5	—	—
Алюмосилікатний	0—10	0—15	—	—	60—100	—	60—100
Залізисто-магнезіально-силікатний	5—20	0—15	0—5	0—30	5	40—100	до 15
Змішаний сидеритовий	до 30	до 25	до 30	—	до 10	—	—
Змішаний кунінгтонітовий	до 20	до 25	—	до 30	до 10	до 50	до 10

Таблиця 3. Ультрабазитова (коматітова) формація Верховцівської зеленокам'яної структури (В4) (Варварівський поклад) [Ультрабазитовые..., 1979]

Пачки	Породи
1	Перешаровування кварц-хлорит-актинолітових, хлоритових туфосланців, актинолітів і тальк-карбонатних, тальк-хлоритових порід
2	Тальк-карбонатні породи, альбітизовані біотит-хлоритові та альбіт-хлорит-актинолітові, кварц-альбіт-епідот-біотит-хлоритові сланці, тальк-карбонат-серпентинові, хлорит-талькові та хлорит-актинолітові породи
3	Тальк-карбонатні породи та серпентиніти чергуються з піроксенітами
4	Серпентиніти з прошарками тальк-карбонатних порід
5	Серпентиніти
6	Серпентиніти
7	Тальк-карбонатні породи, часто з нікелістим тальком, актинолітовими апоспілітами
8	Серпентиніти, тальк-карбонатні породи та актинолітити з продуктами метасоматичної переробки ультрабазитів — лиственітами, кварц-хлорит-карбонатними породами, альбітитами

цево-джеспіліт-толейтова, андезит-базальт-туфолавова) формація (В4 на рис. 4) конкської серії має потужність 480—680 м. Серед залістих порід переважають малорудні джеспери. Силікатні пачки складаються з очкових кварц-серицит-альбіт-хлоритових сланців, кварцових апокератофірів та їх туфів, розсланцьованих метапісковиків, безрудних джесперів. Ритмічна шаруватість представлена в 45-метровій товщі, що складається з 11 шарів метапісковиків, що перешаровуються з 11 прошарками філітоподібних сланців.

Особливості складу та будови, що вказують на умови утворення ЗКВ формації. Залісті пласти представлені джесперами, в яких обов'язково присутні залісті карбонати і силікати (див. табл. 2). Розділяючі та залісті пачки визначають за переважанням туфосланцевих або залістих. Карбонатні експлозії утворені при високій активності хлору, що зумовлює суміш карбонатної, водно-силікатної флюїдних фаз і силікатного розплаву. Поділ на фази відбувається виключно внаслідок зниження тиску (рис. 5, 6). Хімічна несумісність не проявлена, це може пояснюватись лише активністю HCl у водно-силікатному флюїді. Особливість порід зеленокам'яних структур — розподіл катіонів (Mg та Fe²⁺) між водно-силікатною та карбонатною частинами практично 1:1. Брейнерити асоціюють з коматітами, що пов'язано з

присутністю хлору та високим окисним потенціалом.

В усіх ритмо-пачках (див. табл. 1) перешаровуються вулканогенні ортопороди, сланці та залісті пласти, утворені в близьких PT-умовах (на одному етапі геодинамічного процесу). Разом зі спілітами асоціюють кварцити, що містять амфібол, з коматітами — брейнерити, магнетитові серпентиніти і талько-магнетити. У пра-

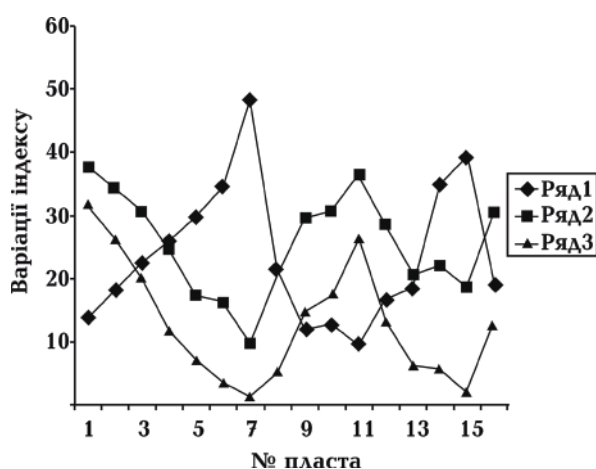


Рис. 5. Графік залежності вмісту заліза від індексу сіроколірності в залістих пластах Сурської структури [Бордунов, 1983]. Ряд 1 — середній індекс сіроколірності; ряд 2 — загальний вміст заліза; ряд 3 — магнетитове залізо (%).

Fig. 5. Dependences of iron content from the gray color index in ferruginous layers graphic of Surskastructure [Bordunov, 1983]. Row 1 — average grayness index; row 2 — total iron content; row 3 — magnetite iron (%).

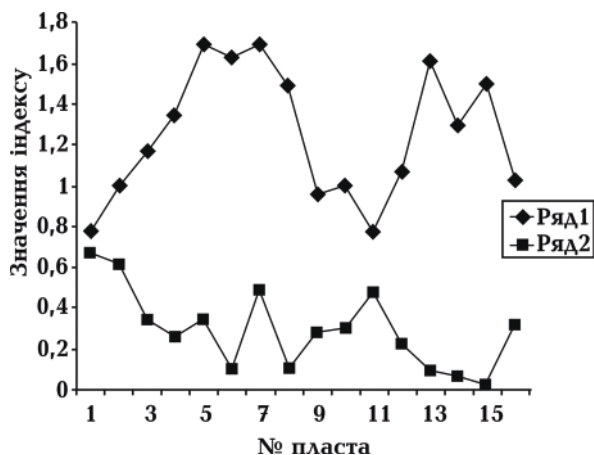


Рис. 6. Графік залежності індексів кремнеземистості та червоноколірності в залізистих пластах Сурської структури [Бордунов, 1983]. Середні індекси: ряд 1 — кремнеземистості; ряд 2 — червоноколірності.

Fig. 6. Dependences of indices of silica and redness in ferruginous layers graphic of Surska structure [Bordunov, 1983]. Average indices: row 1 — silica index; row 2 — redness.

цях [Усенко, 2014, 2019] показано, що на етапах, коли літостатичний тиск на глибині диференціації розплаву становив 3—4,5 ГПа, відбувається окиснення заліза та збільшення частки оксидів (див. рис. 5, 6, толейтова формація, пласти № 1—4). На менших глибинах у складі залізистого пласта збільшується частка води, карбонатної складової та кремнезему, тому що при $P \sim 1,5$ ГПа кисень спочатку зв'язується з кремнієм, вуглецем, воднем, утворюючи силікати (кремнезем), карбонати та воду (коматітова формація, рис. 5, 6 пласти № 5—8). Фіксується скорочення частки окисненого заліза (магнетиту) і його загальної кількості зі зменшенням тиску (див. рис. 5, 6, пласт № 7). Звертає увагу збільшення кількості гематиту з падінням тиску. При цьому його загальна частка в ЗКВ формації дуже незначна, хоча окисний потенціал і розплавів, і флюїдів є високим. Кількість гематиту значно зростає у ЗКС формації, але максимально — у ЗКК, тобто в розплаві і флюїді співвідношення Fe^{3+}/Fe^{2+} визначається не лише кількістю вільного кисню (окисним потенціалом), а і його лужністю.

Температура кристалізації олівину вулканогенних коматітів 1450—1530 °С, а тем-

пературу первинного розплаву оцінено як 1730 °С [Sobolev et al., 2016]. Переважання олівину в композиції солідусу (збільшення частки MgO в розплаві) вимагає високої температури та тиску, що перевищує 7 ГПа [Takahashi, 1986]. Відповідно, джерела розплавів і супутніх флюїдів повинні розташовуватися глибше 250 км. Але поява значних обсягів саме вулканогенних порід, складених переважно зміненим олівіном, вимагає високого ступеню плавлення, зумовленого адіабатичною декомпресією та високим вмістом флюїду. Високий вміст H_2O , CO_2 та хлору, що передбачаються за складом залізистих і сланцевих пластів у зеленокам'яних структурах СПМБ, встановлено в коматітигах Абітібі (Канада) [Sobolev et al., 2016]. Оскільки наявність коматітів є особливістю всіх архейських зеленокам'яних структур світу, можна припустити, що однією з причин їхнього утворення є високий вміст окислених флюїдів у розплавах архею.

Всі метали, концентрацію яких встановлено в зеленокам'яних структурах, активні у вигляді комплексних хлоридних сполук. При високому окисному потенціалі це Mg, Sr, Fe, які утворюють силікати та оксиди. При його зниженні — Ni, Co, Cu, що утворюють сульфідні.

Графіт у складі ахейських зеленокам'яних структур відсутній. Вуглець трапляється виключно в магнезіальних і залізистих карбонатах (брейнерит, сидерит). Доломіт вкрай рідкісний, кальцит з'являється лише після 3,0 млрд років у складі спіліткератофір-туфової формації. Кальцій входить до складу переважно епідоту (в сланцевих) і, разом з магнієм та залізом, — амфіболу в первинно-вулканогенних пластах. Плагіоклази представлені альбітом-олігоклазом.

ЗКС формація. Поява формації Сьюперіор, склад якої є аналогічним складу ЗКС формації УЩ, відбувається на межі архею та протерозою приблизно 2,5 млрд років тому [Klein, 2005]. На УЩ її вікова прив'язка можлива лише за непрямыми ознаками через відсутність у ній синпегрогенних цирконів. Калієві граніти аннів-

ського комплексу, що з'являються перед закладенням Криворізько-Кременчуцької зони (ККЗ), утворені 2,62—2,66 млрд років тому [Щербак и др., 2005]. У кварцитах родіонівської світи Жовтянської ділянки Інгуло-Криворізької шовної зони виявлено кластогенні циркони (42 шт.) неоархейського віку 2,65—2,75 млрд років (середній — 2,68 млрд років) [Артеменко и др., 2019]. Це дає змогу вважати початком формування порід криворізької серії, що включають ЗКС формацію, період 2,6—2,5 млрд років тому.

На рубежі неоархею та палеопротерозою відбувається формування розломів, які обмежують СПМБ [Гинтов, 2014], що приводить до утворення Інгулецько-Криворізької (ІКШЗ) та Орехово-Павлоградської (ОПШЗ) шовних зон. В них накопичуються товщі, які включають ЗКС формацію. Це відносно вузькі структури значної протяжності, територіально прив'язані до розломів глибинного закладення. Вони перетинаються на Воронезькому кристалічному масиві. Породи ЗКС формації присутні також у СПМБ та на

Приазовському мегаблоці (ПМБ). Кореляцію криворізької та білозірської серій можна провести на рівні окремих пластів [Усенко, 2015б]. Це доводить наявність формації в Конкській та Білозірській зеленокам'яних структурах. ЗКС формація представлена також у тепловській товщі, що надбудовує Верховцівську структуру СПМБ (В8 на рис. 4). Аналогічними породами складено Гуляйпольську структуру Західного Приазов'я [Щербаков, 2005; Усенко, 2015б].

Залізисті пласти ЗКС формації присутні у скелеватській і саксаганській світах криворізької серії (табл. 4). У багатьох працях (див., наприклад, [Железисто-кремнистые..., 1978]) розріз ККЗ показаний у вигляді розвинених вздовж структури пластів, зім'ятих у пологі складки. Однак насправді це складнобудована тектонічна структура, що знаходиться в зоні впливу Саксаганського, Східного, Терапаківського насувів. Метаморфічні породи розбиті розривами і розломами (рис. 7). Розріз криворізької серії починається новокриворізькою світою — вулканогенними пікритами (див.

Таблиця 4. Склад ЗКС формації Скелеватського магнетитового родовища Криворізького району [Железисто-кремнистые..., 1978]

Індекс	Нижня залізорудна підсвіта
	Талькові сланці (пікрити)
K ₁ ^{1c}	Кварц-серицит-хлоритові, кварц-амфібол-хлоритові сланці
K ₁ ⁰³	Біотит-хлорит-магнетитові джеспери
K ₁ ¹³	Амфібол-магнетитові, рідше магнетит-карбонат-силікатні джеспери. Мало карбонату, багато кумінгтоніту, у тому числі у залізистих пластах
K ₁ ^{2c}	Кварц-хлорит-амфіболові та кварц-хлорит-біотитові сланці, кварцові та кварц-карбонатні прошарки (мала потужність)
K ₁ ²³	Багаті силікат-магнетитові та карбонат-силікат-магнетитові джеспіліти. Серед джеспілітів рідкісні пачки амфібол-хлорит-біотитових сланців
K ₁ ³³	Малорудні магнетит-амфібол-біотитові джеспери. Силікат-карбонат-магнетитові, силікат-магнетитові та магнетитові джеспери. Малорудні магнетит-біотит-амфіболові джеспери
K ₁ ^{3-4c}	Біотит-хлорит-амфіболові, графіт-хлорит-біотитові та гранат-амфібол-хлорит-біотитові сланці з прошарками безрудних кварцитів. Пірит
K ₁ ⁴³	Продуктивна товща
K ₁ ^{5c}	Безрудні джеспери, часто карбонатні з кварц-хлоритовими, хлорит-кварц-біотитовими та амфібол-хлорит-біотитовими сланцями. Сланцевих прошарків 75 %, кварц-яшмових 25 %
K ₁ ⁵³	Джеспіліти магнетитові червоносмугасті. Мікрошари магнетитові та кварц-яшмові
K ₁ ^{6c}	—
K ₁ ⁶³	Карбонат-магнетитові джеспери, містять силікати

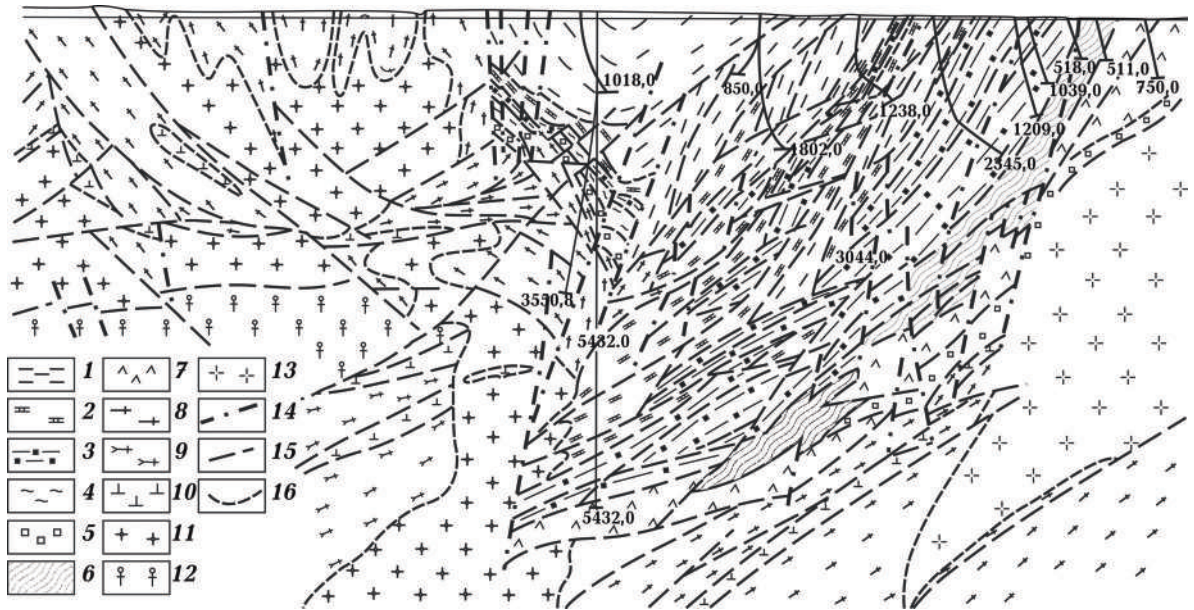


Рис. 7. Структурно-формаційний розріз, побудований за результатами інтерпретації результатів буріння СГ-8, інших свердловин і сейсмозвідувальних робіт методами МОГТ і ВСП, автор Г.Є. Змієвський (наведено за [Криворізька..., 2011]): 1 — гнейси біотитові з включенням амфіболових, 2 — гнейси і сланці, графітові та карбонатні породи, 3 — залізо-кремністі кварцити та сланці, 4 — вулканогенні та вулканогенно-осадкові породи, 5 — сланці кварц-слюдяні, 6 — кластогенні осади, 7 — вулканогенні породи, 8 — комплекс сірих (ендербіто-) гнейсів, 9 — гнейсово-гранулітовий комплекс, 10 — базальти, діабазы, габро-діабазы, 11 — сублужні мікроклінові граніти, 12 — порфіробластичні плагіограніти, 13 — плагіограніти, 14 — скиди, зсуви та їх комбінації, 15 — зсуви, насуви та їх комбінації, що супроводжуються зонами меланжу, 16 — границі між комплексами.

Fig. 7. Structural-formation section, built based on the results of drilling SG-8 and other wells interpretation, and seismic exploration, author G.E. Zmievsky (given by [Sheremet, 2011]): 1 — biotite gneisses with the inclusion of amphibole, 2 — gneisses and shales, graphite and carbonate rocks, 3 — ferruginous—siliceous quartzites and shales, 4 — volcanic and volcanogenic-sedimentary rocks, 5 — quartz-mica shales, 6 — clastogenic sediments, 7 — volcanic rocks, 8 — complex of gray (enderbit-) gneisses, 9 — gneiss-granulite complex, 10 — basalts, diabases, gabbro-diabases, 11 — subalkaline microcline granites, 12 — porphyroblastic granites, 13 — plagiogranites, 14 — faults, strike-slip faults and their combinations, 15 — strike-slip faults, thrust faults and their combinations, accompanied by zones of melange, 16 — boundaries between complexes.

рис. 7, 7). Скелеватська світа складена пісковиками, кварц-серицитовими сланцями з домішками графіту, вище — карбонатальковими, карбонат-хлорит-актинолітальковими та іншими сланцями ультраосновного складу, які включають в себе прошарки джесперів (рис. 7, 6). У складі саксаганської світи встановлено сім сланцевих і сім залізистих пластів (рис. 7, 3). Всі залізисті пласти — продуктивні, розробляється четвертий, складений джеспілітами з магнетитом, кумінгтонітом, сидеритом (табл. 5, 6). Пласти, що містять максимум заліза — джеспіліти, в яких кварцові прошарки перешаровуються з магнетитовими і гематитовими, знаходяться в центральній

частині. Карбонати верхнього та нижнього напівритмів — сидерит, пістомезит і сидероплезит з різним співвідношенням магнію і заліза. Залізистий доломіт є вкрай рідкісним.

Знизу скелеватська світа обмежена Східним, зверху — Саксаганським насувами. Породи, що знаходяться вище, утворюють гданцівську світу, складену гнейсами, графітовими і карбонатними породами (рис. 7, 2), залізо-кремністими кварцитами та сланцями ЗКК формації. Терапаківський насув маркується поширенням порід гданцівської світи (рис. 7, 1, 2). Над ними розміщується глеєватська світа.

У проникній зоні, розміщеній вздовж глибинних розломних зон, роздробленій численними розломами, можливе розвантаження термальних розсолів, пов'язаних із глибинними (мантійними) джерелами тепла та речовини. Проте залістисті породи, утворені на рубежі архею і протерозою (скелеватська та саксаганська світи) та близько 2,0 млрд років тому (гданцівська світа), характеризуються різним складом залістистих пластів. У першому випадку це породи ЗКС, у другому — ЗКК формації.

Порівняння складу залістистих та слан-

цевих пластів СПМБ та ІКШЗ демонструє різкі відмінності у складі ЗКВ та ЗКС формацій (див. табл. 1—5).

1. Скорочується частка первинно-вулканогенних порід порівняно з первинно-ексгалаційно-осадовими. На відміну від ЗКВ формації архею, в якій вулканогенні та залістисті породи змішані (див. табл. 1, 2), у ЗКС формації залізо утворене внаслідок розвантаження термальних розсолів, пов'язаних з мантійними флюїдами. Якщо у нижній скелеватській світі ще є домішки силікатних мінералів (хлорит, кумінгтоніт),

Т а б л и ц я 5. Розріз продуктивної товщі — четвертого залістистого горизонту родовища Скелеватське магнетитове Криворізької структури [Железисто-кремнистые..., 1978]

Ритмічність I порядку	Індекс	Породи	Загальна потужність, %	О	$\frac{Fe_{ар}}{Fe_{магн}/Fe_{гео}}$	$Fe_{карб+ сил}$
Верхній напівритм	4ж7	Малорудні силікат-магнетит-карбонатні джеспери	6	0,46	30,1 18,9/2,0	0,2
	4ж6	Середні карбонат-магнетитові джеспери з силікатами	5	0,7	33,6 26,6/1,7	5,2
	4ж5	Багаті магнетитові, червоносмугасті джеспіліти	28	0,92	36,0 30,7/2,4	2,6
Середній напівритм	4ж4	Багаті гематит-магнетитові джеспіліти	17	1,07	37,5 30,0/5,3	2,0
Нижній напівритм	4ж3	Багаті магнетитові, сіросмугасті джеспіліти	25	0,9	38,0 33,0/2,2	2,6
	4ж2	Карбонат-магнетитові джеспери з силікатами	9	0,74	35,7 28,2/1,6	4,7
	4ж1	Малорудні магнетит-карбонатні джеспери	10	0,4	29,7 19,2/1,9	10,2

Т а б л и ц я 6. Середній хімічний склад залістистих порід родовища Скелеватське магнетитове [Железисто-кремнистые..., 1978]

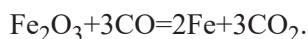
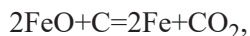
Шар	Компонент									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂
4 с	24,1	0,2	6,3	9,0	30,0	8,3	0,04	0,1	0,14	16,5
4з1	35,7	0,08	0,9	19,0	21,2	3,7	1,2	0,2	0,2	10,6
4з2	36,7	0,07	0,7	30,2	18,5	3,0	0,9	0,1	0,1	6,6
4з3	37,4	0,04	0,5	34,9	17,4	2,5	1,2	0,1	0,1	4,5
4з4	37,95	0,06	0,3	36,6	15,3	1,8	1,3	0,1	0,1	2,6
4з5	37,95	0,05	0,6	33,2	16,4	2,6	1,4	0,1	0,1	5,0
4з6	38,6	0,07	0,7	27,9	18,1	3,1	1,2	0,1	0,1	6,7
4з7	37,6	0,08	1,1	20,8	20,1	3,4	1,8	0,1	0,2	9,7
5с	29,6	0,2	7,1	3,1	29,3	9,6	0,04	0,07	0,12	17,3

то у саксаганській залізо міститься виключно в яшмових шарах, в яких можлива наявність залізистих карбонатів. Продуктивна товща складена карбонатами і кварцом з оксидами заліза (сидерит+магнетит → магнетит+гематит+кварц → сидерит+магнетит) (див. табл. 4—6).

2. Зменшення магнезійності вулканогенних і карбонатних порід відображається відсутністю серпентинітів (коматітів), брейнеритів. Тальк-карбонатні породи, що за складом відповідають пікрити, представлені лише в нижньому горизонті (новокриворізькій світі) і мало розвинені в скелетватській світі. У складі криворізької серії поширені амфіболіти, з якими пов'язаний продуктивний пласт.

3. З'являються нові мінеральні види, насамперед лужні піроксени та амфіболи, у складі залізистих пластів широко розвинений гематит. Зникає серпентин, зрідка присутній тальк (у вулканогенних пікритих). Доломіт утворюється замість магнетиту. Асоціація брейнерит-сидероплезит змінюється асоціацією доломіт-сидерит.

4. У пластах сидероплезит-хлоритових і хлорит-кумінгтонітових сланців відзначено постійний домішок графіту (див. табл. 5). Сланцеві пласти, що містять графіт, випереджують або покривають залізисті, у тому числі продуктивної товщі. Появу графіту пов'язують з окисненням заліза [Железисто-кремнистые..., 1991]. Однак напрямок реакції зворотній — вуглець відновлює залізо, а сам окислюється:



Поява графіту та гранату відбувається перед утворенням продуктивної товщі з гематитом. Можна припустити, що з глибини 220—250 км до кривлі шару плавлення, розташованій на глибині 100 км, надходить переважно CO_2 . На цю глибину вказує синхронна поява спілітів (амфіболітів) (детально розглянуто в працях [Усенко, 2014, 2015a]). Спочатку з'являються магматичні породи (перетворені на амфіболіти). Утворення вуглеводнів, з яких виникає графіт,

здійснюється внаслідок поділу на фази, в одній з яких відбувається відновлення вуглецю, а в іншій — окислення заліза внаслідок збільшення кількості вільного кисню. Можлива причина — прояв активності фтору, що призводить до поділу на розплав, у якому відбуваються відновлювальні реакції, а також суміш окисленого карбонатного і водно-силікатного флюїду, що концентрує хлоридні комплекси заліза. Вплив фтору ще незначний, тому що карбонати магнезійно-залізисті, наявна суміш водно-силікатного і карбонатного флюїдів. Але на відміну від архею флюїди і розплави існують окремо — на покривлі шару плавлення, розміщеного в мантиї, проявляється хімічна несумісність, а не лише поділ за щільністю. Це призводить до збільшення відносної кількості заліза саме в залізистих пластах та їх відособлення.

ЗКК формація. Породи ЗКК формації представлені в ІКШЗ, Західному Приазов'ї та в Хащевато-Заваллівському блоці Бузького мегаблока (БМБ), в Голованівській шовній зоні (ГШЗ), білоцерківському розрізі Росинсько-Тікицького мегаблока (РТМБ)) [Стратиграфические..., 1985]. Утворення ЗКК формації, представленої в ІКШЗ гданцівською світою криворізької серії, починається не раніше 2,2 млрд років. Найімовірніше є синхронним утворенню карбонатитів і ореолів фенітизації близько 2,0 млрд років тому [Щербаков, 2005]. Вік евлізиту Хащевато-Заваллівського блока БМБ — 1,91 млрд років [Щербак и др., 2008]. У Західному Приазов'ї залізисті карбонатні породи наявні в ОПШЗ і на Мангушській ділянці.

У гданцівській світі криворізької серії ІКШЗ спостерігається різка зміна складу не тільки залізистих порід, а й всієї товщі (табл. 7). Наявні основні та ультраосновні вулканіти, вміст яких не перевищує 10 %. Превалюють первинно-хемогенно-карбонатні породи (до 45 %), у складі яких переважає доломіт (15—20 %). Значна частина товщі складена рудними (гематит-магнетитовими та магнетитовими) і безрудними кварцитами. Залізисті кварцити займають 25—30 % формації. В ІКШЗ фік-

сується різка зміна як мінерального, так і гранулометричного складу — багаторазово зростає кількість кластогенних осадових [Железисто-кремнистые..., 1991]. Широко розвинені доломіти та глиноземисті сланці, що містять графіт. Збільшення частки кластогенних порід свідчить про посилення тектонічних рухів.

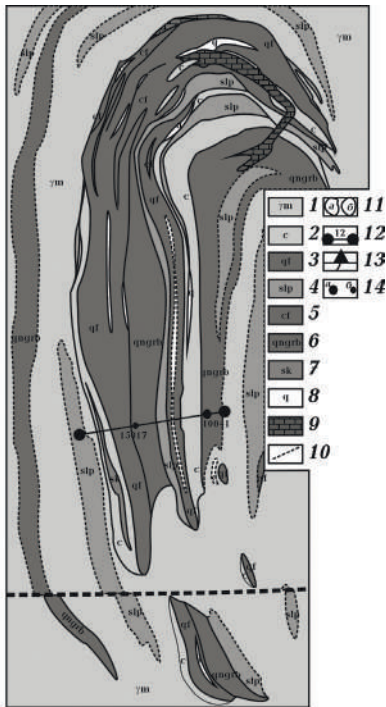
Породи ЗКК формації Побужжя. Залізисті породи Побужжя знаходяться в структурах, будова яких близька до концентрично-зональної або лінійної моноклінальної з майже вертикальним заляганням порід. Розміщення Молдовської (рис. 8), Тарасівської, Секретарської та інших структур, що включають породи бузької серії, проєктує на поверхню зону розлому, який у

сучасній будові вирізняється різкою зміною розташування поверхні Мохо [Старостенко и др., 2018; Гинтов и др., 2018]. Особливістю залізистих порід Побужжя є просторовий зв'язок з ультраосновними породами коматіїтового стандарту та з зонами глибинних розломів, що прискорює винесення до поверхні не тільки високобарних ультраосновних розплавів, а й карбонатних флюїдів.

На відміну від первинно ексталяційно-осадової гданцівської світи породи бузької серії метаморфізовані (кристалізувалися) в умовах високої амфіболітової та гранулітової фацій метаморфізму. Структури, які сьогодні виходять на денну поверхню, до 2,0 млрд років тому перебували на глиби-

Т а б л и ц я 7. Склад гданцівської світи криворізької серії та ЗКК формації [Стратиграфические..., 1985]

Пачки	Породи
1	Нижня кластогенна світа Залізистий кварцит п'ятого пласта (саксаганська світа)
2	Багаті залізні руди хлорит-магнетитового, гематит-мартитового й мартитового складу на контакті гданцівської та саксаганської світи
3	Кластогенні кварцові метапісковики та метагравеліти з мартитом або магнетитом
4	Залізисто-карбонатні породи (сидерит-кальцитові, кварц-кальцитові та ін.) ± кластогенні грубоуламкові гравеліти, конгломерато-брекчії залізистих кварцитів саксаганської світи, перевідкладені багаті залізні руди
5	Кварцит безрудний, іноді з прошарками кварцитових сланців
6	Кварцит смугастий силікатно-магнетитовий залізистий гданцівської світи ± внутрішньоформаційні магнетитові руди з брекчієподібною текстурою
7	Кварцит безрудний, іноді з прошарками хлоритових сланців
8	Кварцит кластогенний залізистий з грубошаровою текстурою (седиментаційна конгломерато-брекчія)
9	Мармури кальцитові та кальцит-доломітові. Карбонатні породи
10	Верхня залізисто-кремнисто-метаультрабазитова світа Метапісковик
11	Сланці слюдисті метапелітові та метаалевролітові
12	Ультрабазит (сланець хлорит-актиноліт-тремолітовий, амфіболіт тремолітовий, тремоліт)
13	Кварцит смугастий силікатно-магнетитовий гданцівської світи
14	Сланець глиноземистий ставроліт-гранат-слюдистий з андалузитом та кордієритом
15	Сланці слюдисті метапелітові та метаалевролітові
16	Сланець слюдисто-графітовий
17	Метапісковик
18	Ультрабазит (сланець хлорит-актиноліт-тремолітовий, амфіболіт тремолітовий, тремоліт)
19	Ультрабазитбрекчований
20	Перешарування сланців слюдистих метапелітових і метаалевролітових. Кварцит смугастий силікатно-магнетитовий гданцівської світи



Геологический разрез 12

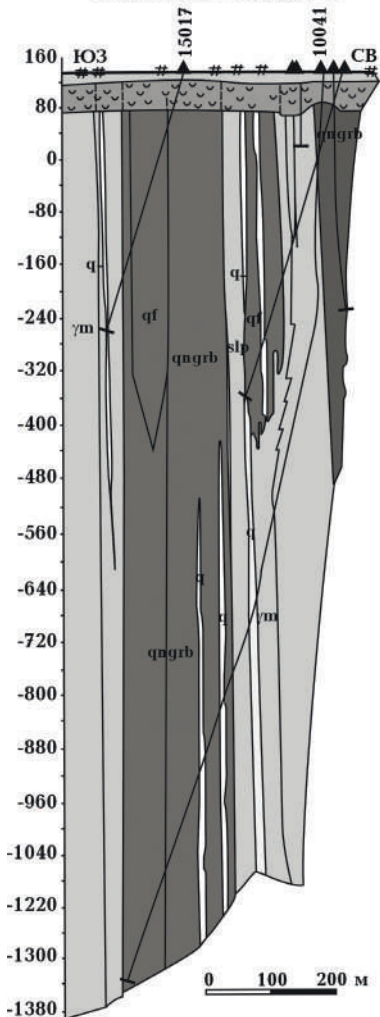


Рис. 8. Геологічний розріз та геологічна карта (м-б 1:2 000) Молдовської залізородної ділянки [Ентин и др., 2015]: 1 — граніти і мігматити, 2 — кальцифіри безрудні з олівіном, піроксеном і шпінеллю, 3 — кварцити залістисті, переважно магнетит-ферогіперстенові та магнетит-двопіроксенові з гранатом, 4 — кристалосланці двопіроксен-плагіоклазові, 5 — кальцифіри рудні з магнетитом, олівіном, піроксеном, шпінеллю, 6 — гнейси гранат-біотитові та біотитові з силіманітом і кордієритом, гнейси графітові та піроксенові, 7 — скарни безрудні піроксенові та гранат-піроксенові, 8 — кварцити безрудні гіперстенові, гранат-гіперстенові та біотит-гранат-гіперстенові, 9 — зони дроблення і брекчирювання, 10 — розривні порушення, 11 — геологічні межі (а — встановлені, б — передбачувані), 12 — лінія розрізу, 13 — свердловини, 14 — положення на розрізі (а — глибокі свердловини, б — ті, що увійшли до кристалічного фундаменту).

Fig. 8. Geological section and geological map (scale 1:2000) Moldavian iron ore site [Entin et al., 2015]: 1 — granites and migmatites, 2 — calciophyre with olivine, pyroxene and spinelle, 3 — ferruginous quartzites mainly magnetite-ferrohypersthen and magnetite-twopyroxen with garnet, 4 — crystal schists twopyroxene-plagioclase, proceeding to amphibolites, 5 — ore calciophyres with magnetite, olivine, pyroxene, spinelle, 6 — gneisses garnet – biotitic and biotitic with sillimanite and cordierite, gneisses graphitic and pyroxenic, 7 — ore-free skarns pyroxenic, and garnet-pyroxenic, 8 — quartzites ore-free hypersthenic, garnet-hypersthenic, and biotite-garnet-hypersthenic, 9 — fragmenting and brecciation zones, 10 — breaking faults, 11 — geological boundaries (a — established, b — assumed), 12 — section line, 13 — borehole, 14 — position at the section (a — deep borehole, b — entered the crystalline basement).

ні не менше 20 км ($P \sim 0,7$ ГПа) [Ярощук, 1983; Усенко, 2021]. Їх можна розглядати як канали, по яких мантіїні розплави і флюїди надходили до поверхні [Ентин и др., 2015], тоді як у ККЗ відбувалося розвантаження гідротермальних розчинів на дні морського басейну.

Як і в гданцівській світі, залістисті породи представлені різновидами, не притаманними ЗКВ та ЗКС формаціям. Залістні руди ЗКК формації Побужжя — силікат-магнетитові та карбонат-магнетитові. Серед силікат-магнетитових переважають залістисті кварцити (ітабірیتی) у центрі пластів, які по периферії та в місцях виклинювання змінюються кварц-силікатними глиноземисто-залістисто-кремністими сланцями (табл. 8). Найпоширенішими є ферогіперстенові ітабірیتی, у менших кількостях наявні двопіроксенові (з салітом, феросалітом) і гранат-піроксенові різновиди (з піроп-альмандином). Різновидами кварц-силікатних порід є таконіти — нерудні або малорудні породи з парагенезисами, аналогічними рудним ітабірітам, основну масу яких складають силікати, а магнетит і кварц містяться в менших кількостях або взагалі відсутні. Евлізити — нерудні породи, що складаються з олівіну, піроксенів, гранату та кварцу. У невеликих кількостях наявний магнетит [Железисто-кремністие..., 1978].

Карбонат-магнетитові руди (кальцифіри, що містять магнетит) складаються з карбонату (кальциту і доломіту, ідіоморфного відносно кальциту (30—70 %)), магнетиту (30—45 %), олівіну (5—15 %), кліногуміту (до 10 %). Рідше присутні флогопіт, кліно- та ортопіроксени, актиноліт (по піроксену), гранат і брусит, шпінель (плеонаст), сульфіді, графіт, вторинний серпентин [Ярощук, 1983]. Утворюють крутопадаючі пласти і лінзи потужністю 20—30 м. Багаті руди в центрі покладів змінюються магнетитовмісними, а далі — безрудними кальцифірами. Безрудні карбонатні породи поширені в тих самих структурах ГШЗ. Тісно пов'язані із залізисто-кремністими. Вміст кремнезему в карбонатних породах — 10 %, силікатів — понад 15 %.

Породи подібного мінерального складу отримано експериментально в результаті плавлення і закалювання розплавів, утворених з афанітового кімберліту при 5—12 ГПа та 900—1400 °С [Mitchell, 2004]. Фазою ліквідусу в цьому діапазоні тиску є олівін (форстерит), при зниженні температури до нього приєднується гранат. Близькосолідусні асоціації складаються з олівіну, гранату, клінопіроксену, Mg-ільменіту і розплавної фази при 5—7 ГПа та олівіну, гранату, клінопіроксену, гематит-ільменіту

та рідини при 8—12 ГПа. Флогопіт, як фаза солідусу, з'являється тільки при 900 °С та 6 ГПа. Ортопіроксен не утворюється за жодних *PT*-умов. Всі гранати, що сформувалися при 6—7 ГПа, є твердими розчинами альмандин-гросуляр-піропу з високим вмістом титану. Загартовані рідини представлені магнезитом при 10—12 ГПа і карбонатами Mg-Ca (доломітом) при нижчому тиску. Склад карбонатних порід Побужжя близький, а парагенезис форстерит+флогопіт вказує на тиск ~6 ГПа на глибині відокремлення карбонатитового розплаву.

Тоді причиною їх появи є кристалізація лужного карбонатного розплаву, склад якого близький до кімберлітового. Ймовірно, глибинне джерело було збагачене залізом, яке кристалізувалося у вигляді гематиту та магнетиту.

Поява карбонатитів і фенітів на УЩ відбувається ~2,0 млрд років тому [Щербаков, 2005]. Поява силікат-магнетитових порід і нерудних евлізитів пов'язана з останнім етапом гранітизації 1,9 млрд років тому, що підтверджується і перерозподілом заліза у карбонатних пластах [Ярощук, 1983]. Карбонатна матриця розчиняється у водно-силікатному флюїді з хлором та заміщується кварцом, але олівін, піроксен, гранат є

Т а б л и ц я 8. Розріз залізистої формації Грушківської ділянки [Ярощук, 1983]

Пачка	Пласт	Породи
II залізна	II перешарування (70 м)	Шпінель-олівінові кальцифіри, офікальцити, гранат-ортопіроксенові, роговообманково-клінопіроксенові скарни, ортопіроксенові ітабірیتی та таконіти, мігматизовані алюмосилікатні гнейси та амфіболіти
	II залізистий (20 м)	Двопіроксенові, роговообманково-ортопіроксенові та гранат-двопіроксенові ітабірیتی
	II карбонатний (30 м)	Шпінель-флогопіт-діоксид-олівінові кальцифіри, мігматизовані силіманіт-кордієрит-біотит-гранатові гнейси, прошарки амфіболітів
Розділяюча	50 м	Мігматизовані гранат-біотитові та силіманіт-гранат-біотитові гнейси
I залізна	I залізистий (97 м)	Ортопіроксенові, двопіроксенові, гранат-ортопіроксенові, з роговою обманкою ітабірیتی з прошарками олівінових кальцифірів. Шпінель-магнетит-піроксенові та піроксен-гранатові скарни та ортопіроксенові амфіболіти
	I перешарування (53 м)	Олівінові та магнетит-олівінові кальцифіри, біотит-гранатові таконіти, кордієрит-силіманіт-гранатові гнейси, гранат-роговообманково-піроксенові кристалосланці та біотит-гранатові граніти
	I карбонатний (22 м)	Паргасит-олівінові та магнетит-флогопіт-паргасит-олівінові, скарновані кальцифіри

стійкими. Оскільки структури, що вміщують залізисті пласти, пов'язані із зонами перетину розломів, на всіх етапах тектонічних рухів вони ставали проникними для мантийних розплавів і флюїдів, частина з яких кристалізувалася безпосередньо в розломній зоні. Високі значення температури (700 °С (флюїдів)) і тиску (0,7 ГПа) [Ярощук, 1983] сприяли метасоматичному заміщенню, яке супроводжувалося і перерозподілом магнетиту.

Супутні породи. Не менш характерною ознакою різкої зміни флюїдного режиму в мантийних осередках плавлення близько 2,0 млрд років тому є склад порід, що містять ЗКК формацію. На УЩ у шовних зонах і на ділянках, що до них примикають, формуються товщі мармурів і кальцифірів, складених кальцитом і доломітом [Стратиграфические..., 1985], які не зустрічалися раніше. У Подільському та Приазовському мегаблоках утворюються магматичні карбонатити та ореоли фенітизації. Спостерігається значний розвиток графітових (чорних) сланців. Вуглеводні утворюють флюїдні включення в мінералах магматичних порід Чернігівського комплексу карбонатитів [Щербаков, 2005]. В осередках плавлення мантиї в присутності лужних флюїдів відбувається відновлення вуглецю.

Поширення набувають алюмосилікатні породи, серед яких виділяють помірно глиноземисті магнезіально-залізисто-алюмосилікатні, у складі яких переважають гранат і біотит, з'являються кордієрит, ортопіроксен, і високоглиноземисті біотитові, гранат-біотитові, силіманіт-кордієрит-гранат-біотитові, силіманіт-кордієрит-біотитові, піроксен-біотит-кордієритові гнейси з графітом і без нього. Графітоносні різновиди є більш глиноземистими [Щербаков, 2005]. Пороодоутворюючі: біотит, кордієрит і силіманіт. Гранат не властивий.

Породи, що містять ЗКК формацію, збагачені FeO, Al₂O₃ і MgO, часто TiO₂, CaO та Na₂O (табл. 9). У залізистих пластах Fe₂O₃/FeO=1÷2, вміст MgO і CaO підвищений внаслідок присутності доломіту. Поява титану та переважання Fe³⁺ свідчить про підвищення лужності.

Глиноземисто-магнезіальні різновиди порід (ультраосновні породи, збагачені глиноземом) з'являються у протерозої. Високий вміст і Al₂O₃, і MgO зустрічається вкрай рідко, тому що у більшості випадків MgO і Al₂O₃ при плавленні та кристалізації поведуться прямо протилежно. При плавленні лерцоліту мантиї при $P > 5$ ГПа фазою солідусу є олівін, частка якого значно зростає щодо частки піроксену і гранату. Тому перші відсотки розплаву містять високу кількість магнію, а вміст глинозему в них не перевищує 4—5 % (за масою) [Takahashi, 1986; Walter, 2005]. Кількість глинозему збільшується внаслідок появи на солідусі гранату і піроксену, що можливо при $P \leq 3$ ГПа, коли частка олівіну на солідусі перидотиту скорочується більш ніж утричі, а весь гранат переходить у розплав якщо ступінь плавлення не перевищує 10 %. Тому кількість глинозему щодо магнію в розплаві зростає при падінні тиску внаслідок підйому плюму та адіабатичної декомпресії. Вміст глинозему в розплавах, отриманих експериментально при $P \leq 4,5 \div 5$ ГПа, збільшується, якщо плавлення відбувається за участі графіту або CO₂ [Leshner et al., 2003; Walter, 2005]. У розплаві різко зменшується відносна кількість магнію, оскільки за наявності фаз, що містять вуглець, олівін стійкий у ширшому діапазоні тиску.

Ще більший ефект скорочення частки MgO щодо Al₂O₃ виявлено при кристалізаційній диференціації після підйому плюму на більш високий рівень. При $P \leq 3$ ГПа фазою ліквідусу є олівін. Відповідно, у процесі кристалізаційної диференціації в розплаві мантийного осередку плавлення кількість глинозему і кремнезему зростає, а магнію зменшується. Тому в розплаві та у флюїді, що утворюються внаслідок плавлення субстрату мантиї та подальшого підйому плюму, магній та алюміній є антиподами.

Пікрити, збагачені Al₂O₃ і MgO, присутні в Маймеча-Котуйській субпровінції Сибірської трапової провінції (плато Путорана) (табл. 10) [Ryabchikov et al., 2001a, б]. Газово-рідкі включення в олівіні містять не менше 2 % CO₂ (за масою) при значно мен-

ших H_2O . Вміст фтору становить 1,2—1,3 % (за масою) при 0,03—0,06 % (за масою) хлору. У вихідній магмі вміст фтору оцінено в 0,1 % (за масою). Зіставлення з результатами експериментів приводить авторів до висновку, що ці розплави утворені при $T=1760$ °С та $P=7$ ГПа. Можна припустити, що розплави і флюїди, з яких кристалізувалися ЖКК формація ГШЗ і супутні ультрабазити, були утворені при близьких значеннях тиску. А збагачення Al_2O_3 зумовлено високою лужністю вихідного розплаву, підвищеним вмістом фтору та натрію у супутньому карбонатному флюїді.

Алюмосилікатні гнейси і кристалосланці присутні на всіх залізородних ділянках ГШЗ і в гданцівській світі ККЗ. І ніколи не зустрічаються в розрізах, що вміщують ЗКВ та ЗКС формації. Кордієрит і силіманіт з'являються лише в пластах, що супроводжують ЖКК формацію. Різко зростає кількість графіту, особливо у високоглиноземистих пластах.

Порівняння залізистих формацій. Еволюція складу розплавів і флюїдів у до-

кембрії. Головний геохімічний тренд, проявлений у складі ЗКВ формації архею, супутніх вулканогенних і сланцевих пластів зеленокам'яних структур — винесення O^{2-} (у вигляді оксидів металів, SiO_2 , H_2O , CO_2) і елементів, активних у складі хлоридних комплексів при високому окисному потенціалі (табл. 11). Розплави, флюїди і розчини мають кислу реакцію, яка визначається активністю HCl . Водні флюїди з хлором активно взаємодіють з розплавами та мінералами, екстрагуючи з них елементи, рухомі в складі хлоридних комплексів у кислому середовищі при високому окисному потенціалі. Це пояснює як збільшення активності Mg , Fe порівняно з Ca в породах всіх зеленокам'яних структур світу, так і вкрай низький вміст калію в гранітах ТТГ формації.

Відбувається глобальний перерозподіл речовини між мантією та корою внаслідок видалення з термальній астеносфери значних обсягів заліза, кварц-альбітової та базальтоїдної компонент, надлишкових відносно складу мантіїного перидотиту.

Т а б л и ц я 9. Хімічний склад залізистих порід Середнього Побужжя [Ярошук, 1983]

Порода	Компонент								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	ппп
Ітабірیتی	48,8	2,4	21,3	19,2	5,9	1,2	0,13	0,19	0,6
Рудні кальцифіри	14,1	1,1	37,2	23,2	8,3	7,9	0,09	0,03	7,4
Скарни магнетитові	21,6	1,2	38,7	25,9	9,1	2,4	0,09	0,05	0,9

Т а б л и ц я 10. Хімічний склад порід Середнього Побужжя [Ярошук, 1883], порівняння з породами Сибірської трапової провінції [Ryabchikov et al., 2001a]

Порода	Компонент								
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Лужноземельні глиноземисті	51,9	2,8	13,7	3,2	12	5,1	5,7	2,9	0,4
	45,7	1,8	14,8	3,6	11,7	7,7	10,4	1,8	0,4
Глиноземисто-магнезіальні	42,1	0,27	4,55	4,2	5,17	30,0	3,1	0,36	0,06
	45,7	0,15	13,4	3,2	13,3	20,0	0,4	0,15	0,14
Алюмосилікатні породи	62,7	0,57	18,4	1,6	4,9	2,4	0,24	5,3	0,57
Пікрити плато Путорана	43,6	2,9	6,4	13,6	13,6	24,2	6,9	1,2	0,7
	45,6	3,8	8,7	12,7	12,7	15,7	9,7	2,02	1,2

У шовних зонах, що утворюються на межі архею й протерозою, продовжується винесення SiO_2 , H_2O , CO_2 та елементів, активних у складі хлоридних комплексів при високому окисному потенціалі. Частка вулканогенних порід відносно хомогенно-осадових скорочується. Відбувається поділ на несумісні фази силікатного розплаву і флюїдів. SiO_2 , H_2O , CO_2 та залізо в складі хлоридних комплексів концентруються у флюїдній фазі (карбонатно-залізистій та

водно-силікатно-залізистій), яка створює на поверхні самостійні пласти, складені карбонатом (сидеритом), кварцом, магнетитом та гематитом. Поява відновлених форм вуглецю свідчить про зміну характеру взаємодій у мантиї — перебіг окисно-відновних реакцій.

Утворення порід ЗКК формації відображає зміну умов диференціації розплавів у мантиї близько 2,0 млрд років тому. Необхідною умовою формування ЗКК формації

Т а б л и ц я 11. Зіставлення основних ознак ЗКВ, ЗКС та ЗКК формацій Українського щита

Ознака	Формація		
	Залізисто-кремнисто-вулканогенна	Залізисто-кремнисто-сланцева	Залізисто-кремнисто-карбонатна
Вік, млрд років	3,2—2,8	2,6—2,5 (?)	2,0—1,9
Поширення	СПМБ, ОПШЗ	ІКШЗ, ОПШЗ, ПМБ	ГШЗ, РТМБ, ІКШЗ, ПМБ
Тектонічні структури	Зеленокам'яні структури	Шовні зони	Шовні зони та мантийні розломні зони на блоках
Фація метаморфізму	Зеленосланцева, амфіболітова	Амфіболітова	Гранулітова, амфіболітова
Інтенсивність синхронного прояву вулканізму	Сильна Амфіболіти, коматііти	Слабка Пікрити, амфіболіти	Сильна Амфіболіти, ультрабазити
Залізисті пласти	Джеспери	Джеспери, джеспіліти	Залізисті кальцифіри, ітабірیتی
Вмісні породи	Амфіболіти, коматііти, сланці	Сланці, метапісковики	Гнейси, амфіболіти
Продуктивність залізистих світ, %	35—50	80—90	10—35
Вміст залізистих кварцитів, %	28—32	32—38	25—30
Вміст багатих руд, %	50—60	60—70	50—55
Основні мінеральні форми заліза	Сидерит, магнетит, кварц, пірит-піротин	Магнетит, гематит, сидерит, магнезит, пірит	Гематит, магнетит, піротин, пірит
Флюїдний режим мантийного джерела	Надлишок окислених флюїдів (O^{2-} , CO_2 , H_2O , SiO_2), активність Cl^- , сумісність розплавів та флюїдів	Активність O^{2-} , CO_2 , H_2O , SiO_2 , Cl^- . Поява лужних флюїдів з F^- , окисно-відновні реакції, поділ розплаву та флюїду на несумісні фази	Висока активність мантийних лужних флюїдів з CO_2 та F^- , окисно-відновні реакції, поділ розплаву та флюїду на несумісні фази

та порід, що її вміщують, є не тільки активність вуглекислого флюїду, виявлена і в більш ранніх формаціях, а й підвищена лужність. Це може бути пов'язано з високою активністю фторидно-натрових флюїдів, які надходять з глибини не менше 250 км. При диференціації на глибині 100 км і менше відбувається відділення карбонатних розплавів флюїдів, відновлення вуглецю та збільшення кількості глинозему [Усенко, 2014]. На поверхні з'являються високоглиноземисті сланці, що містять графітові пласти [Щербаков, 2005].

Необхідно зазначити, що час появи і склад залізистих формацій, а також порід, що їх вміщують, практично збігаються на всіх континентах світу [Isley, Abbott, 1999; Богатиков и др., 2010; Condie, 2011 та ін.]. Зеленокам'яні структури, що містять залізисті пласти, аналогічні ЗКВ формації, формуються до 2,5 млрд років, проте коматіїти та породи ЗКВ формації утворюються переважно до 2,7 млрд років тому. Формування структур, аналогічних шовним зонам УЩ, які вміщують пласти ЗКС формації, відбувається на рубежі архею та палеопротерозою. Поява глибинних карбонатно-фторидно-натрових лужних флюїдів спостерігається на всіх кратонах світу 2,0 млрд років тому [Богатиков и др., 2010; Condie, 2011].

Висновки. Можна стверджувати, що залізисті формації докембрію з'являються періодично. Залізисті формації значного обсягу формуються 3,5—1,9 млрд років тому. Їхній склад практично синхронно змінюється в часі на всіх кратонах світу.

Головними факторами, що визначають концентрацію та форму знаходження заліза в розплаві та/або флюїді, є можливість утворення хлоридних комплексів, тиск, окисний потенціал і лужність. Ці параметри пов'язані між собою. Хлоридні комплекси заліза утворюються в нейтральному

та кислому середовищі при високому окисному потенціалі, підвищенню якого сприяє збільшення тиску.

Аналіз складу залізистих формацій УЩ і порід, що їх містять, дає змогу визначити три головні періоди зміни складу розплавів і флюїдів, що винесені з мантиї.

1. Сумісність окислених і силікатних розплавів, що містять воду, карбонатних і водно-силікатних флюїдів з НСІ у мантийних осередках плавлення має місце до ~2,8 млрд років. У всіх зеленокам'яних структурах світу присутні породи ЗКВ формації, які, як і коматіїти та граніти ТТГ формації, властиві лише архейським ГЗО.

2. На межі архею та палеопротерозою в мантийних осередках плавлення відбуваються окисно-відновні реакції та поділ їх продуктів на несумісні фази. Карбонатний та водно-силікатний окиснені флюїди, що концентрують хлоридні комплекси заліза, відокремлюються від силікатного розплаву. Поряд з окисленими флюїдами з НСІ, що містять воду, ~2,5 млрд років тому починає проявлятися активність лужних флюїдів. Породи включають графіт, відсутній в архейських зеленокам'яних структурах. Розміщення ЗКС формації контролюється розломами мантийного закладення.

3. Посилення активності карбонатно-фторидно-натрового флюїду на всіх кратонах світу зафіксовано ~2,0 млрд років тому. Внаслідок адіабатичної декомпресії відбувається поділ розплаву та карбонатного флюїду на несумісні фази. ЗКК формація утворюється за наявності в карбонатних флюїдах водно-силікатних домішок, що містять хлоридні комплекси заліза. Територіально вона пов'язана з розломними зонами глибинного закладення. У мантийних осередках плавлення фіксується перебіг окисно-відновних реакцій, відновлення вуглецю в лужному розплаві.

Список літератури

Артеменко Г.В., Шумлянський Л.В., Хоффманн А., Беккер А.Ю. Возраст пород области сноса для кварцитов радионовской

свиты ингуло-ингулецкой серии (Желтянский участок Правобережного района). *Доп. НАН України*. 2019. № 12. С. 65—74.

- <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019/12/065>.
- Богатиков О.А., Коваленко В.И., Шарков Е.В. Магматизм, тектоника и геодинамика Земли: Связь во времени и в пространстве. Москва: Наука, 2010. 606 с.
- Бордунов И.Н. Криворожско-Курская эвгеосинклиналь. Киев: Наук. думка, 1983. 304 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Москва: Мир, 1968. 368 с.
- Гинтов О.Б. Схема периодизации этапов разломообразования в земной коре Украинского щита — новые данные и следствия. *Геофиз. журн.* 2014. Т. 36. № 1. С. 3—18. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v36i1.2014.116145>.
- Гинтов О.Б., Ентин В.А., Мычак С.В., Павлюк В.Н., Гуськов С.И. Уникальные базит-метабазитовые структуры Побужского горнорудного района, их геологическое значение и перспективы рудности (по геофизическим и геологическим данным). *Геофиз. журн.* 2018. Т. 40. № 3. С. 3—26. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v40i3.2018.137170>.
- Ентин В.А., Гинтов О.Б., Мычак С.В., Юшин А.А. Структура Молдовского железорудного месторождения (Украинский щит) по геолого-геофизическим данным и его возможная природа. *Геофиз. журн.* 2015. Т. 37. № 4. С. 3—18. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v37i4.2015.111118>.
- Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Генезис железных руд. Отв. ред. В.М. Кравченко, Д.А. Кулик. Киев: Наук. думка, 1991. 216 с.
- Железисто-кремнистые формации Украинского щита. Т. 1. Отв. ред. Н.П. Семененко. Киев: Наук. думка, 1978. 328 с.
- Каминский Д.В. Формирование гидротермальных плюмов в придонных водах тропической зоны Средино-Атлантического хребта (на примере гидротермальных полей «Логачев» и «Ашадзе»): автореф. канд. геол.-мин. наук. Санкт-Петербург, 2009. 84 с.
- Криворожская сверхглубокая скважина СГ-8. Под ред. Шаремета Е.М. Донецк: Ноулидж, 2011, 555 с.
- Лисицин А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. Москва: Наука, 1990. 256 с.
- Мельник Ю.П. Генезис докембрийских полосчатых железистых формаций. Киев: Наук. думка, 1986. 236 с.
- Мюллер Р., Саксена С. Химическая петрология. Москва: Мир, 1980. 518 с.
- Пуртов В.К., Анфилогов В.Н., Егорова Л.Г. Взаимодействие базальта с хлоридными растворами и механизм образования кислых расплавов. *Геохимия.* 2002. № 10. С. 1084—1097.
- Старостенко В.И., Куприенко П.Я., Макаренко И.Б., Савченко А.С., Легостаева О.В. Трехмерная плотностная модель земной коры центральной части Голованевской шовной зоны Украинского щита. *Геофиз. журн.* 2018. Т. 40. № 3. С. 27—53. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v40i3.2018.137172>.
- Стратиграфические разрезы докембрия Украинского щита. Под ред. К.Е. Есипчука. Киев: Наук. думка, 1985. 168 с.
- Сукач В.В. Мезоархейские зеленокаменные структуры Среднего Приднепровья Украинского щита: стратиграфические разрезы, вещественный состав и возрастная корреляция. *Минерал. журн.* 2014. Т. 36. № 2. С. 77—91.
- Усенко О.В. Геодинамический процесс и его геологические проявления на континентах. *Геофиз. журн.* 2018. Т. 40. № 5. С. 137—171. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v40i5.2018.147477>.
- Усенко О.В. Геодинамический процесс и флюидный режим архея. *Palmarium Academic Publishing*, 2019. 121 с.
- Усенко О.В. Современное строение Побужья: условия формирования и история развития. *Геофиз. журн.* 2021. Т. 43. № 2. С. 96—115. <https://doi.org/10.24028/gzh.v43i2.230191>.
- Усенко О.В. Условия формирования железистых пород Криворожско-Кременчугской зоны. *Геофиз. журн.* 2015а. Т. 37. № 3. С. 66—87. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v37i3.2015.111103> (in Russian).
- Усенко О.В. Эволюция мантийных расплавов и флюидов в докембрии. *Доп. НАН України.* 2015б. № 7. С. 99—104. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.099>.
- Усенко О.В. Формирование расплавов: геоди-

- намический процесс и физико-химические взаимодействия. Киев: Наук. думка, 2014. 240 с.
- Чекалюк Э.Б. Термодинамическая устойчивость углеводородных систем в геотермодинамических условиях. В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. Москва: Наука, 1980. С. 267—274.
- Шинкарев И.Ф., Иванников В.В. Физико-химическая петрология изверженных пород. Ленинград: Недра, 1983. 271 с.
- Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Архей. Киев: Наук. думка, 2005. 244 с.
- Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н., Шумлянский Л.В. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. Киев: Наук. думка, 2008. 240 с.
- Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. Львов: ЗукЦ, 2005. 366 с.
- Эмери К., Хант Дж., Хейс Э. Общий обзор проблемы термальных рассолов и рудных осадков Красного моря. В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. Москва: Мир, 1974. С. 7—25.
- Ярошук М.А. Железорудные формации Белоцерковско-Одесской металлогенической зоны. Киев: Наук. думка, 1983. 224 с.
- Bekker, A., Slack, J.F., Planavsky, N., Krapež, B., Hofmann, A., Konhauser, K.O., & Rouxel, O.J. (2010). Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology*, 105(3), 467—508. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.467>.
- Condie, K.C. (2011). *Earth and evolving planetary system*. Elsevier, 574 p.
- Edgar, A.D., & Mitchell, R.H. (1997). Ultra high pressure–temperature melting experiments on a SiO₂-rich lamproite from Smoky Butte, Montana: derivation of siliceous lamproite magmas from enriched sources deep in the continental mantle. *Journal of Petrology*, 38(4), 457—477. <https://doi.org/10.1093/петрол/38.4.457>.
- Isley, A.E., & Abbott, D.H. (1999). Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research*, 104(B7), 15461—15477. <https://doi.org/10.1029/1999JB900066>.
- Klein, C. (2005). Some Precambrian banded iron formation (BIFs) from around the world: their age, geological setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry and origin. *American Mineralogist*, 90(10), 1473—1499. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1871>.
- Leshner, C.E., Pickering-Witter, J., Baxter, G., & Walter, M. (2003). Melting of garnet peridotite: Effects of capsules and thermocouples, and implications for the high-pressure mantle solidus. *American Mineralogist*, 88(8-9), 1181—1189. <https://doi.org/10.2138/am-2003-8-901>.
- Mitchell, R.H. (2004). Experimental studies at 5—12 GPa of the Ondermatjie hypabyssal kimberlite. *Lithos*, 76(1-4), 551—564. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.032>.
- Ryabchikov, I.D., Ntaflos, Th., Solovova, I.P., & Büchl, A. (2001a). Subalkalinepicrobasalts and plateau basalts from Putoranaplatheau (Siberian CFB province). I. Mineral compositions and geochemistry of major and trace elements. *Геохимия*. № 5. С. 467—483.
- Ryabchikov, I.D., Solovova, I.P., Ntaflos, Th., Büchl, A., & Tikhonenkov, P.I. (2001b). Subalkalinepicrobasalts and plateau basalts from Putoranaplatheau (Siberian CFB province). II. Meltinclusion chemistry, composition of «primary» magmas and P-T regime at the base of superplume. *Геохимия*. № 5. С. 484—497.
- Sobolev, A.V., Asafov, E.V., Gurenko, A.A., Arndt, N.T., Batanova, V.G., Portnyagin, M.V., Garbe-Schönberg, D., & Krashenninnikov, S.P. (2016). Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature*, 531, 628—636.
- Takahashi, E. (1986). Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa implications on the origin of peridotite upper mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B9), 9367—9382. <https://doi.org/10.1029/JB091iB09p09367>.
- Tumati, S., Fumagalli, P., Tiraboschi, C., & Poli, S. (2013). An experimental study on COH-bearing peridotite up to 3,2 GPa and implications for crust-mantle recycling. *Journal of Petrology*, 54(3), 453—479. <https://doi.org/10.1093/петрол/егс074>.

Walter, M.J. (2005). Melt Extraction and Compositional Variability in Mantle Lithosphere. In R.W. Carlson (Ed.), *The Mantle and Core* (pp. 363—394). Oxford: Elsevier.

Wyllie, P.J., & Ryabchikov, I.D. (2000). Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle. *Journal of Petrology*, 41(7), 1195—1205. <https://doi.org/10.1093/petrology/41.7.1195>.

Evolution of the Mantle Fluids Composition in the Precambrian (on the example of the Ukrainian shield ferruginous formation)

O.V. Usenko, 2022

S.I. Subbotin Institute of Geophysics, National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The basic world ferruginous formations evolve from 3.5 to 1.9 billion years and have three main peaks of manifestation: 3.2—2.7, 2.6—2.5, and 2.0—1.9 billion years ago. Three ferruginous formations, which correspond to these periods, are highlighted at the Ukrainian shield: ferruginous-siliceous-volcanogenic (FSV), ferruginous-siliceous-shale (FSS), and ferruginous-siliceous-carbonate (FSC). The source of the material for ferruginous formations, associated primary volcanogenic and chemogenic-sedimentary formations are magmatic melts of the thermal asthenosphere.

The FSV Archean formation occurs in greenstone structures of granite-greenstone areas. The ferruginous rocks are jaspers, consisting of a mixture of quartz-magnetite, volcanogenic silicate and carbonate (siderite and breinerite) layers. They occur mainly among amphibolites and komatiites, and obligatory contain ferruginous amphiboles and pyroxenes. Similar melts and fluids form in the presence of oxidized fluids (O^{2-} , CO_2 , H_2O , SiO_2), at high activity of Cl^- , which provides miscibility of melts and fluids.

Ferruginous-siliceous-shale formation is generated at the boundary of Archean and Paleoproterozoic. Lower and upper parts of productive strata are folded by the iron carbonates, and in the center quartz-magnetite and quartz-hematite interlayers are separated, alternating with each other. Separation into an independent phase of a water-silicate fluid carrying iron chloride complexes indicates an increase in the alkalinity of fluids and melts of the feeding asthenosphere while maintaining a high oxidizing potential. An increase in alkalinity is indicated by the presence of graphite in the accompanying shale formations.

FSC formation is territorially connected with mantle fault zones of deep laying. Associates with igneous rocks (serpentinites) and shale formations (high magnesian and high alumina shales with graphite) formed in an alkaline environment (with the participation of carbonate-fluoride-sodium fluids) at a depth of at least 250 km, with a high oxidizing potential. Ferro carbonate rocks, including olivine and hematite, are formed from a carbonate phase separating from similar depths.

A directed change in the ferruginous formations' composition reflects the deep fluids and melts composition evolution and is associated with the self-organization of the Earth's shells.

Key words: Iron formations, Archean, Proterozoic, Ukrainian Shield, fluids, periodization, evolution, iron geochemistry.

References

Artemenko, G.V., Shumlyansky, L.V., Hofmann, A., & Becker, A.Yu. (2019). Age of rocks of the wear zone for quartzites of the Rodion

world of the Ingulo-Ingulets series (Zhovtyanka area of the Right Bank district). *Dopovidy NAN Ukrainy*, (12), 65—74. <https://doi.org/>

- 10.15407/dopovidi2019/12/065 (in Russian).
- Bogatikov, O.A., Kovalenko, V.I., & Sharkov, O.V. (2010). *Magmatism, tectonics and geodynamics of the Earth: Relationship in time and space*. Moscow: Nauka, 606 p. (in Russian).
- Bordunov, I.M. (1983). *KryvyiRih-Kursk Eugeosync-linal*. Kiev: Naukova Dumka, 304 p. (in Russian).
- Garrels, R.M., & Christ, C.L. (1968). *Solutions, minerals, equilibria*. Moscow: Mir, 368 p. (in Russian).
- Gintov, O.B. (2014). The scheme of periodization of stages of fault formation in the earth's crust of the Ukrainian Shield — new data and consequences. *Geofizicheskii Zhurnal*, 36(1), 3—18. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v36i1.2014.116145> (in Russian).
- Gintov, O.B., Entin, V.A., Mychak, S.V., Pavlyuk, V.M., & Guskov, S.I. (2018). Unique base-site-metabasite structures of Pobuzhsky mining district, their geological significance and prospects of ore (according to geophysical and geological data). *Geofizicheskii Zhurnal*, 40(3), 3—26. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v40i3.2018.137170> (in Russian).
- Entin, V.A., Gintov, O.B., Mychak, S.V., & Yushin, A.A. (2015). The structure of the Moldovan iron ore deposit (Ukrainian Shield) according to geological and geophysical data and its possible nature. *Geofizicheskii Zhurnal*, 37(4), 3—18. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v37i4.2015.111118> (in Russian).
- Kravchenko, V.M., & Kulik, D.A. (Eds.). (1991). *Iron-siliceous formations of the Precambrian European part of the USSR. Genesis of iron ores*. Kiev: Naukova Dumka, 216 p. (in Russian).
- Semenenko, N.P. (Ed.). (1978). *Iron-siliceous formations of the Ukrainian Shield*. Vol. 1. Kiev: Naukova Dumka, 328 p. (in Russian).
- Kaminsky, D.V. (2009). Formation of hydrothermal plumes in the bottom waters of the tropical zone of the Mid-Atlantic ridge (on the example of hydrothermal fields «Logachev» and «Ashadze»): Abstract. *Cand. geol.-min. science*. St. Petersburg, 84 p. (in Russian).
- Sheremet, O.M. (Ed.). (2011). *KryvyiRih ultra-deep well SG-8*. Donetsk: Noulidzh, 555 p. (in Russian).
- Lisitsyn, A.P., Bogdanov, Y.A., & Gurvich, E.G. (1990). *Hydrothermal formations of ocean rift zones*. Moscow: Nauka, 256 p. (in Russian).
- Melnik, Yu.P. (1986). *Genesis of Precambrian striped iron formations*. Kiev: Naukova Dumka, 236 p. (in Russian).
- Mueller, R., & Saxena, S. (1980). *Chemical petrology*. Moscow: Mir, 518 p. (in Russian).
- Purtov, V.K., Anfilogov, V.M., & Egorova, L.G. (2002). Interaction of basalt with chloride solutions and the mechanism of formation of acid melts. *Geokhimiya*, (10), 1084—1097 (in Russian).
- Starostenko, V.I., Kuprienko, P.Ya., Makarenko, I.B., Savchenko, A.S., Legostaeva, O.V. (2018). Three-dimensional dense model of the earth's crust in the central part of the Golovanivska suture zone of the Ukrainian Shield. *Geofizicheskii Zhurnal*, 40(3), 27—53. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v40i3.2018.137172> (in Russian).
- Yesipchuk, K.E. (Ed.). (1985). *Stratigraphic sections of the Precambrian of the Ukrainian Shield*. Kiev: Naukova Dumka, 168 p. (in Russian).
- Sukach, V.V. (2014). Mesoarchean greenstone structures of the Middle Dnieper of the Ukrainian Shield: stratigraphic sections, material composition and age correlation. *Mineralo-hichnyy Zhurnal*, 36(2), 77—91 (in Russian).
- Usenko, O.V. (2018). Geodynamic process and its geological manifestations on the continents. *Geofizicheskii Zhurnal*, 40(5), 137—171. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v40i5.2018.147477> (in Russian).
- Usenko, O.V. (2019). *Geodynamic process and fluid regime of the archaean*. Palmarium Academic Publishing, 121 p. (in Russian).
- Usenko, O.V. (2021). Modern structure of Pobuzhye: conditions of formation and history of development. *Geofizicheskii Zhurnal*, 43(2), 96—115. <https://doi.org/10.24028/gzh.v43i2.230191> (in Russian).
- Usenko, O.V. (2015a). Conditions for the formation of ferrous rocks of the KryvyiRih-Kremenchug zone. *Geofizicheskii Zhurnal*, 37(3), 66—87. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v37i3.2015.111103> (in Russian).

- Usenko, O.V. (2015b). Evolution of mantle melts and fluids in the Precambrian. *Dopovidi NAN Ukrainy*, (7), 99—104. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.099> (in Russian).
- Usenko, O.V. (2014). *Melt formation: geodynamic process and physicochemical interactions*. Kiev: Naukova Dumka, 240 p. (in Russian).
- Chekalyuk, E.B. (1980). Thermodynamic stability of hydrocarbon systems in geothermodynamic conditions. In *Earth degassing and geotectonics* (pp. 267—274). Moscow: Nauka (in Russian).
- Shinkaryov, I.F., & Ivannikov, V.V. (1983). *Physicochemical petrology of erupted rocks*. Leningrad: Nedra, 271 p. (in Russian).
- Scherbak, N.P., Artemenko, G.V., Lisova, I.M., & Ponomarenko, O.M. (2005). *Geochronology of the early Precambrian of the Ukrainian Shield. Archaea*. Kiev: Naukova Dumka, 244 p. (in Russian).
- Shcherbak, N.P., Artemenko, G.V., Lisova, I.M., Ponomarenko, O.M., & Shumlyansky, L.V. (2008). *Geochronology of the early Precambrian of the Ukrainian Shield. Proterozoic*. Kiev: Naukova Dumka, 240 p. (in Russian).
- Shcherbakov, I.B. (2005). *Petrology of the Ukrainian Shield*. Lviv: ZuCC, 366 p. (in Russian).
- Emery, K., Hunt, J., & Hayes, E. (1974). An overview of the problem of thermal brines and ore precipitation of the Red Sea. In *Modern hydrothermal ore deposition* (pp. 7—25). Moscow: Mir (in Russian).
- Yaroshchuk, M.A. (1983). *Iron formations of Bila Tserkva-Odessa metallogenic zone*. Kiev: Naukova Dumka, 224 p. (in Russian).
- Bekker, A., Slack, J.F., Planavsky, N., Krapež, B., Hofmann, A., Konhauser, K.O., & Rouxel, O.J. (2010). Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology*, 105(3), 467—508. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.467>.
- Condie, K.C. (2011). *Earth and evolving planetary system*. Elsevier, 574 p.
- Edgar, A.D., & Mitchell, R.H. (1997). Ultra high pressure–temperature melting experiments on a SiO₂-rich lamproite from Smoky Butte, Montana: derivation of siliceous lamproite magmas from enriched sources deep in the continental mantle. *Journal of Petrology*, 38(4), 457—477. <https://doi.org/10.1093/ptro/38.4.457>.
- Isley, A.E., & Abbott, D.H. (1999). Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research*, 104(B7), 15461—15477. <https://doi.org/10.1029/1999JB900066>.
- Klein, C. (2005). Some Precambrian banded iron formation (BIFs) from around the world: their age, geological setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry and origin. *American Mineralogist*, 90(10), 1473—1499. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1871>.
- Leshner, C.E., Pickering-Witter, J., Baxter, G., & Walter, M. (2003). Melting of garnet peridotite: Effects of capsules and thermocouples, and implications for the high-pressure mantle solidus. *American Mineralogist*, 88(8-9), 1181—1189. <https://doi.org/10.2138/am-2003-8-901>.
- Mitchell, R.H. (2004). Experimental studies at 5—12 GPa of the Ondermatjie hypabyssal kimberlite. *Lithos*, 76(1-4), 551—564. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.032>.
- Ryabchikov, I.D., Ntaflos, Th., Solovova, I.P., & Büchl, A. (2001a). Subalkalinepicrobasalts and plateau basalts from Putoranaplatheau (Siberian CFB province). I. Mineral compositions and geochemistry of major and trace elements. *Геохимия*. № 5. С. 467—483.
- Ryabchikov, I.D., Solovova, I.P., Ntaflos, Th., Büchl, A., & Tikhonenkov, P.I. (2001b). Subalkalinepicrobasalts and plateau basalts from Putoranaplatheau (Siberian CFB province). II. Meltinclusion chemistry, composition of «primary» magmas and P-T regime at the base of superplume. *Геохимия*. № 5. С. 484—497.
- Sobolev, A.V., Asafov, E.V., Gurenko, A.A., Arndt, N.T., Batanova, V.G., Portnyagin, M.V., Garbe-Schönberg, D., & Krashenninnikov, S.P. (2016). Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature*, 531, 628—636.
- Takahashi, E. (1986). Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa implications on the origin of peridotite upper mantle. *Journal of Geophys-*

- ical Research: Solid Earth*, 91(B9), 9367—9382. <https://doi.org/10.1029/JB091iB09p09367>.
- Tumiati, S., Fumagalli, P., Tiraboschi, C., & Poli, S. (2013). An experimental study on COH-bearing peridotite up to 3,2 GPa and implications for crust-mantle recycling. *Journal of Petrology*, 54(3), 453—479. <https://doi.org/10.1093/petrology/egs074>.
- Walter, M.J. (2005). Melt Extraction and Compositional Variability in Mantle Lithosphere. In R.W. Carlson (Ed.), *The Mantle and Core* (pp. 363—394). Oxford: Elsevier.
- Wyllie, P.J., & Ryabchikov, I.D. (2000). Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle. *Journal of Petrology*, 41(7), 1195—1205. <https://doi.org/10.1093/petrology/41.7.1195>.