

УДК 553.22:553.061.2(477.62)

**МІНЕРАЛЬНІ АСОЦІАЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ  
МЕТАСОМАТИТІВ, ЯКІ СУПРОВОДЖУЮТЬ ЗОЛОТЕ ЗРУДЕНІННЯ  
(ДОКУЧАЇВСЬКИЙ РУДНИЙ РАЙОН)**

**О. Черниціна**

*Кримське відділення УкрДГРІ  
95017, м. Сімферополь, просп. Кірова, 47/2  
E-mail: imr@utel.net.ua*

Звернено увагу на нерудну складову золото-ртутної формації в нижньокам'яновугільних відкладах Докучаївського району. Коротко схарактеризовано мінеральні асоціації, які виникають на тлі головних процесів гідротермально-метасоматичної діяльності (доломітизації, силіцитизації, аргілізації) у карбонатних породах. Доломітизація, гідрослюдизація, окварцювання, пізні доломітизація–сидеритизація можуть бути пов'язані, з урахуванням тектонічних чинників, з рудними стадіями.

*Ключові слова:* золото-ртутне зруденіння, мінеральні асоціації, гідротермально-метасоматичні процеси, доломіт, кальцит, сидерит, алюмоселадоніт, хлорит, аніт, тридиміт, каолініт, алюмініт, гіпс, Донбас.

У нижньокам'яновугільних комплексах Докучаївського рудного району (Донбас) виділено перспективне золото-ртутне зруденіння карлінського типу [2]. Рудовмісна теригенно-карбонатна формація охоплює відклади турнейського та візейського ярусів. Переважають породи карбонатного складу. Їх поділяють на декілька світ, загальна потужність яких досягає 1170 м.

Процеси гідротермально-метасоматичної діяльності в карбонатних товщах району охоплювали великі площі і виявлені доломітизацією, сульфідизацією, силіцитизацією, карбонатизацією (кальцитизація, доломітизація, сидеритизація), аргілізацією. Метасоматити мають специфічний мінеральний склад низькотемпературного рівня, що відповідає умовам аргілізитоїдної формації [4]. Асоціації мінералів, що виникають, є результатом впливу на карбонатні породи гідротермальних розчинів з певними параметрами. З урахуванням геологічних подій досліджуваного району (визначення субплатформної западини, яка характеризує стабілізаційні стадії склепінчасто-брилового розвитку) виявлені гідротермально-метасоматичні утворення можна зачислити до регіональної тектоногенної метасоматичної формації [4].

У Докучаївському рудному районі за ступенем заміщення вихідних карбонатних порід виділяють доломітизовані вапняки, силіцитизовані вапняки, доломіти вапняковисті, доломіти, джаспероїди.

На тлі доломітизації (вапняк доломітизований – доломіт) у складі гідротермально-метасоматичних мінеральних асоціацій переважає доломіт. У підпорядкованій кількості трапляються алюмоселадоніт, хлорит, кварц, тридиміт, аніт, кальцит, сидерит, шунгіт, каолініт (дикіт).

**Доломіту** властиві автоморфно-псевдоморфні форми виділення. Мінерал густо й нерівномірно (часто з полізональним розподілом) насичений органічною речовиною. За даними мікрозондового аналізу (аналітик В.Б.Соболев, ТЦ НАНУ) доломіт містить, мас. %:  $\text{SiO}_2 - 0,094-1,243$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0-0,062$ ;  $\text{MgO} - 19,547-20,043$ ;  $\text{CaO} - 28,528-30,554$ ;  $\text{TiO}_2 - 0-0,022$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 0,013-0,030$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 0,129-0,436$ ;  $\text{FeO} - 0,032-0,184$ ;  $\text{MnO} - 0-0,220$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0-0,040$ . З елементів-домішок у мінералі, окрім фонових Cu, Ti, Sr, B, Mn, зафіксовано V, Y, Zr, Ag.

У тісній асоціації з доломітом виявлено **алюмоселадоніт**. Мінерал виділявся пізніше, ніж доломіт; він інтенсивно насичений тонкокристалічним піритом, утворює лускуваті, криптозернисті, інколи сплутановолокнисті агрегати коричнювато-зеленого забарвлення. Характерний слабкий плеохроїзм ( $N_g \approx N_m > N_p$ ), показник заломлення  $n_g \approx 1,650$ , двозаломлення  $n_g - n_p \approx 0,015-0,020$ . Це гідрослюда з таким хімічним складом, мас. %:  $\text{SiO}_2 - 43,59-49,82$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 21,86-24,84$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,39-2,39$ ;  $\text{FeO} - 0,22-0,79$ ;  $\text{MgO} - 2,57-3,87$ ;  $\text{TiO}_2 - 0,38-1,04$ ;  $\text{MnO} - 0,01-0,07$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 7,48-8,74$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 0,04-0,05$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,12-0,18$ ;  $\text{Cl}_2\text{O} - 0,30-0,56$ . У мінералі постійно фіксують підвищений вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Залізистість становить 5,6–6,0 %. Суми міжшарових (0,80–0,82 ф.о.) та октаедричних (1,88–1,96 ф.о.) катіонів відхиляються від теоретичних і свідчать про те, що мінерал не є суто діоктаедричною слоюдою і має дефекти структури. Кількість кремнію (3,41–3,56 ф.о.) у тетраедрах хоч і не досягає максимального насичення, проте дає змогу зачислити мінерал до висококременистих слюд [3]. Зазначимо, що траплялися зразки, які характеризували область недостовірної відмінності високо- та низькокременистих слюд. На думку авторів [3], висококременисті слюди групи глауконіту можуть бути показником гідротермальних умов їхнього утворення. Термоаналітична характеристика алюмоселадоніту підтверджує типову термограму мінералу. Екзотермічний ефект за температури 320°C пов'язаний зі зміною вмісту  $\text{Fe}^{2+}$ ; ендотермічні ефекти за температури 630, 870°C зумовлені виділенням гідроксидів та останніх порцій конституційної води. Внаслідок реакцій окиснення та розкладання мінералу втрата маси становить 21 %.

Інфрачервоні спектри алюмоселадоніту добре виражені, мають деформаційні коливання Si-O, Si-O-Al<sub>IV</sub> з максимумами 470–480 і 530–540  $\text{cm}^{-1}$ . Головна смуга валентних коливань Si-O виявляється при 1035  $\text{cm}^{-1}$  з ускладненням у вигляді сходінки в низькочастотній ділянці при 920  $\text{cm}^{-1}$  та у вигляді плеча у високочастотній ділянці при 1080–1085  $\text{cm}^{-1}$ . Лінії з максимумами при 3600, 3615  $\text{cm}^{-1}$  характеризують ділянку валентних коливань OH-груп. ІЧ-спектроскопія свідчить про хороший ступінь досконалості структури мінералу, що теж може бути показником його утворення із термальних розчинів, які мали високу концентрацію алюмінію і невисоку залізистість.

Геохімічною особливістю алюмоселадоніту є багатий набір рудогенних елементів, у тім числі типоморфних для золото-ртутного зруденіння карлінського типу. В ньому виявлені Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, Cr, V, Ti, Sn, Mn, Be, Nb, Zr, Ga, La, Y, Yb, Ag, Bi, Ge, Sc, Li, Tl, B, Hg. Зазначимо, що на ділянках, де магнієвий метасоматоз виявлений слабше, спектр елементів-домішок звужується.

**Хлорит** розвивається в незначних кількостях у доломітизованих вапняках, утворює дрібноагрегатні виділення зеленкуватого забарвлення. Мінералу властиві аномальні кольори інтерференції, двозаломлення  $n_g - n_p \approx 0,004-0,007$ . Тісно асоціює з піритом, просторові відношення з кальцитом свідчать про більш раннє утворення хлориту.

Виділяють декілька різновидів гідротермально-метасоматичного **кварцу** – у вигляді поодиноких ідіоморфних виділень у доломітизованих вапняках та неправильних зерен у доломітових метасоматитах. Дипірамідальні кристалики з включеннями криptomорфної карбонатної речовини, очевидно, утворювалися у вапняках, а в процесі доломітизації зазнавали змін: їхні краї нерівні, кородовані. Неправильні, алотріоморфні зерна кварцу розвиваються між зернами доломіту. У кварці виявлено такі елементи-домішки, як Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, V, Ti, Sn, Mn, Zr, Ga, Y, Yb, Ag, P, В. Цікаві знахідки іншої форми кремнезему, очевидно, низькотемпературної – **тридиміту**, зрідка фіксують у доломітових метасоматитах. Мінералу властиві низьке двозаломлення ( $n_g - n_p = 0,003$ ), виділення ромбодричної форми з характерним двійникуванням у вигляді трійників.

У зонах силіцитизації вапняків, де утворювалися джаспероїди, головними мінералами є криптокристалічний кварц, халцедон, у підпорядкованій кількості наявні апатит, кальцит, кристалічний кварц (до друзоподібного). У халцедоноподібному кварці підвищений вміст рудогенних елементів-домішок, які розподіляються, утворюючи три геохімічні асоціації: Na-Hg-Co-Ni-Zn-Be-Mn-Mo-Ga-P; Cu-V-La-Fe; Ti-Nb-Pb-Mg-Sn-Zn, що тісно пов'язані між собою кореляційними зв'язками. Інколи з таким кварцом асоціюють фосфати (apatит, крандаліт?). У друзоподібно-кристалічному кварці елементи-домішки розподілені у вигляді чотирьох пов'язаних між собою асоціацій: La-Ga-Mn-Na-Ca, Li-Sn-V-Cr-Mg-P, Cu-Be-Mo-Ti-Fe-Zr-Ni, Ag-Co-Zn. Термобаричні та ІЧ-спектроскопічні дослідження засвідчують, що такий кварц формувався в низькотемпературних гідротермальних умовах з суттєвим внеском у сумарну кількість води колоїдно-дисперсних включень.

Кварц із брекчіюваних ділянок масивний, щільний, трапляються і більш розкристалізовані відміни. У кристалічному кварці фіксують підвищений вміст срібла (до 1 г/т), поодинокі зерна гідрослюди, кіноварі. Процес брекчіювання відбувся до утворення кристалічного кварцу. Елементи-домішки розділено на дві групи: Ti-V-Fe-Nb-Y-Yb-Mo-Be-Sn і La-Li-Na-Hg-Pb-Cr-Mg, які свідчать про різночасовість утворення кварцу.

За даними ІЧ-спектроскопії (аналітик О.Я. Хренов, КВ УкрДГПІ) кварцу різних типів притаманні широкі дифузні смуги поглинання в ділянці  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  зі слабовиявленими дискретними смугами та невисоким вмістом води. Незначна концентрація водневих дефектів, імовірно, може свідчити, що в середовищі мінералоутворення провідну роль відігравали вуглеводневі кремнієвмісні розчини.

Термобарометричні дослідження (аналітик А.О. Кульчицька) різновидів кварцу дали змогу виявити первинні газово-рідкі включення розміром від 2–5 до 100 мкм. Температура мінералоутворення досягала понад 200 (масивний кварц), 120–130 (кристалічний кварц із брекчіюваних зон), 150°C (халцедон), знижуючись до 40°C (друзоподібно-кристалічний кварц із силіцитів). Очевидно, було декілька стадій окварцювання.

**Аніт**  $KFe^{2+}_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$  трапляється у повновиявлених доломітових метасоматитах, де його поодинокі луски тісно зрослися з алотріоморфнозернистими виділеннями кварцу. Головні лінії на рентгенограмі: 3,39 (5); 2,67 (10); 2,467 (7); 2,20 (5); 1,690 (7); 1,566 (10). Хімічний склад, мас. %:  $SiO_2$  – 27,032;  $Al_2O_3$  – 11,114;  $MgO$  – 3,382;  $TiO_2$  – 2,814;  $K_2O$  – 2,909;  $Na_2O$  – 0,944;  $CaO$  – 1,082;  $FeO$  – 22,929;  $MnO$  – 0,105;  $Cr_2O_3$  – 0,000 (аналітик В.Б. Соболев, ТЦ НАНУ). Мінерал має високу залізи-

стість, і з урахуванням входження в структуру  $Fe^{2+}$  його можна зачислити до оксилепідомеланового ряду.

**Кальцит** розвивається в усіх типах порід (від вапняків до повновиявлених метасоматитів – доломітів і джаспероїдів). У незмінених вапняках він у вигляді кристалічно-зернистих утворень заміщує органогенний матеріал. Хімічний склад (аналітик В.Б. Соболев, ТЦ НАНУ), мас. %:  $SiO_2$  – 0,087–1,203;  $Al_2O_3$  – 0,033–0,053;  $MgO$  – 0,053–0,372;  $TiO_2$  – 0,006–0,020;  $K_2O$  – 0,049–0,054;  $CaO$  – 52,109–53,701;  $Na_2O$  – 0,534–0,541;  $FeO$  – 0,019–0,065;  $MnO$  – 0,000;  $Cr_2O_3$  – 0,010–0,012. Мінерал можна зачислити до раннього різновиду. Пізніший кальцит, головню у вигляді прожилкових форм, трапляється у доломітизованих вапняках-доломітах і джаспероїдах. Він перетинає ці метасоматити, у тім числі й ранній кальцит органогенних алохем. Інколи асоціює з піритом, доломітом, сидеритом, зрідка з хлоритом, каолінітом (дикітом), виділяючись після хлориту та до утворення сидериту й каолініту. Кальцит від білого до рожевувато-сірого, медового забарвлення утворює різнозернисті до крупнокристалічних виділення. Прозорі кристали мають скаленоедро-ромбоедричний габітус. Хімічний склад пізнього кальциту (аналітик В.Б. Соболев, ТЦ НАНУ), мас. %:  $SiO_2$  – 0,121–2,261;  $TiO_2$  – 0–0,080;  $Al_2O_3$  – 0–0,090;  $FeO$  – 0–0,174;  $CaO$  – 47,564–53,442;  $MgO$  – 0–0,312;  $MnO$  – 0–0,222;  $K_2O$  – 0,013–0,256;  $Na_2O$  – 0,097–2,735;  $Cr_2O_3$  – 0–0,053. Елементи-домішки в кальциті утворюють геохімічні асоціації, що дещо відрізняються, проте пов'язані між собою кореляційними зв'язками: Mg-Ti-Cr-Be, Ag-Cu-Y, Fe-Cu-Si-Mn, Na-Si-Mn-Al-V, Ti-Be-Cr-Zn-Yb-Sr-Al-Si-Na-Hg, Mn-Cr-Al-Na, Y-Cr-Yb-B-Si-Hg, Al-Hg-Pb-Ni-Cu-Ti-B, Hg-B-Al-Si-Na-Pb, Mg-Ag. Постійну домішку мангану, ймовірно, можна розглядати як типоморфну для цього типу зруденіння, а низька магнезіальність свідчить про низькотемпературні розчини.

**Сидерит** виявлено разом із кальцитом у прожилках на брекчіюваних ділянках; він утворює дрібнокристалічні ромбоедричні виділення коричнеувато-вишневого кольору і є пізнішим, ніж кальцит. Парагенетично пов'язаний із сидеритом **доломіт**, перебуваючи у тісному зростанні й утворюючи дрібні ромбоедричні кристалики. Хімічний склад (аналітик І.О. Бризгалов, МДУ, Москва), мас. %, сидерит:  $MgO$  – 0,250;  $CaO$  – 5,260;  $MnO$  – 0,519;  $FeO$  – 50,772;  $CO_2$  – 47,189; доломіт:  $MgO$  – 19,555–20,616;  $CaO$  – 31,488–33,039;  $MnO$  – 0–0,014;  $FeO$  – 0,202–0,657;  $CO_2$  – 47,189–47,237. Зазначимо, що в зонках брекчіювання (тобто в умовах певного тектонічного режиму) в кальциті вміст Mn підвищується до 0, *n* %, посилюється залізистість та магнезіальність, а в усіх карбонатах значно розширюється набір рудогенних елементів, зокрема, вміст Au в них досягає 0, *n-n*, *n* г/т, що може свідчити про причетність пізніх Mg-Fe-карбонатів до рудної стадії.

**Шунгіт** діагностовано методом ІЧ-спектроскопії (аналітик О.Я. Хренов, КВ УкрДГРІ), трапляється він разом із кальцитом у прожилках. Гідротерми, збагачені вуглекислою, сприяли перетворенню органічної речовини та виділенню твердого бітуму типу шунгіту як проміжного продукту зміни органічного вуглецю. В мінералі концентруються Cu, Pb, Ni, Mo, Co, V, Ti, Mn, Be, Zr, Y, Yb, Sr, B, Ga, Ag, Hg.

Каолініт, алюмініт, гіпс характеризують умови аргілізації, причому алюмініт і гіпс – ультракислі її зони.

**Каолініт** виділявся після пізнього кальциту. На деяких ділянках рентгенометрично діагностовано дикіт. Каолініт, головню, має невпорядковану структуру, проте зафіксовані проміжкові відміни з елементами впорядкованої і невпорядкованої

структур, зі слабо досконалою структурою. Недосконалість структури каолініту, ймовірно, зумовлена як сингенетичними, так і епігенетичними процесами.

**Алюмініт** [1, 6] утворює суцільні, сплутановолокнисті агрегати, нерівномірно насичені тонковкрапленою дисперсною органічною речовиною. Асоціює з піритом, кварцом, кальцитом, селадонітом, гіпсом.

**Гіпс** – найпізніший мінерал в асоціації. Він утворює волокнисті, таблитчасті кристали розміром до 2–3 см, а також прожилкуваті виділення, які перетинають скупчення алюмініту.

Відповідно, алюмініт з кристалічно-зернистим кварцом та тонколускуватими агрегатами селадоніту виповняє інтерстиції в піриті. Колір алюмініту білий з голубуватим відтінком. Густина 1,70–1,79 г/см<sup>3</sup>. Агрегати щільні, подекуди з білими порошковуватими виділеннями, які рентгенометрично діагностовано як санхуаніт (мінерал із цієї ж групи алуногену). Хімічний склад алюмініту, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 0,55; TiO<sub>2</sub> – 0,03; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,22; CaO – 0,14; MgO – 0,08; MnO – 0,01; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30,58; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,01; Na<sub>2</sub>O – 0,01; K<sub>2</sub>O – 0,01; CO<sub>2</sub> – 0,77; SO<sub>3</sub> – 20,64; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> – 22,67, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> – 24,55. Спектральним аналізом у ньому виявлено мікродомішки Cu, Pb, Ni, Zn, Mo, Cr, V, Ti, Sn, Mn, Be, Zr, Ga, La, Y, Yb, Ag, Bi, Sc, P, Tl, В. Рентгеноструктурна й термічна характеристики підтверджують діагностику мінералу. За даними ізотопно-інтраструктурних досліджень [5] відкладення алюмініту відбувалося з низькотемпературних розчинів (180–100°C), збагачених сульфат-іоном, разом із гіпсом, проте в різний час.

Для гіпсу з цієї асоціації характерний такий хімічний склад, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 0,65; TiO<sub>2</sub> < 0,01; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,01; FeO < 0,01; CaO – 30,21; MgO – 0,22; MnO – 0,01; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,28; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 0,01; K<sub>2</sub>O – 0,42; Na<sub>2</sub>O – 0,71; CO<sub>2</sub> – 1,32; SO<sub>3</sub> – 44,86; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> – 2,48; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> – 18,48. Фіксують багатий набір рудогенних елементів: Cu, Pb, Co, Ni, Zn, Mo, Cr, V, Ti, Sn, Mn, Be, Zr, Ga, Y, Yb, Ag, Bi, В, Tl, Hg. Порівняно з гіпергенним гіпсом у мінералі з досліджуваної асоціації на порядок менший уміст Pb, Ni, Mo, Cr, V, Ga і немає Zn, Co, Sn, Be, Yb, Ag, Bi, Tl.

Як другорядний компонент аргілізитоїдів у вигляді тонкопрожилкових виділень зрідка фіксують **флюорит** в асоціації з пізнім кальцитом. Він утворює кристалічно-зернисті виділення темно-фіолетового забарвлення. У ньому виявлено такі мікрокомпоненти: Cu, Pb, Co, Cr, V, Ti, Be, Ba, Zr, Ag, Hg.

Отже, схарактеризовані мінеральні асоціації є похідними гідротермально-метасоматичної діяльності в карбонатних породах. Вони виникали на тлі таких провідних процесів, як доломітизація, силіцитизація, аргілізація.

1. *Артеменко В.М.* Алюмініт – новий вид глиноземної сировини в Україні // Мін. ресурси України. 1999. № 2. С. 37–39.
2. *Артеменко В.М., Лебідь М.І.* Золото-ртутне зруденіння в карбонатних породах Докучаївського рудного району, Південний Донбас // Мін. ресурси України. 1996. № 1. С. 14–17.
3. *Николаева И.В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск, 1977.
4. *Плющев Е.В., Ушаков О.П., Шатов В.В., Беляев Г.М.* Методика изучения гидротермально-метасоматических образований. Л., 1981.

5. Устинов В.И., Гриненко В.А., Артеменко В.М., Черницына О.М. Изотопно-интраструктурное изучение условий образования алюминита на ртутно-золоторудном месторождении Донбасса // XV симпозиум по геохимии изотопов. М., 1998. С. 291–292.
6. Черницына О.М., Артеменко В.М., Артеменко О.В., Пономарев В.Е. Алюминит из золото-ртутных рудопроявлений в терригенно-карбонатных комплексах Южного Донбасса // Минерал. журн. 1999. № 2. С. 29–32.

**MINERAL ASSOCIATIONS OF LOW-TEMPERATURE METASOMATITES  
ACCOMPANYING GOLD MINERALIZATION (DOKUCHAYIV ORE REGION)**

**O. Chernytsyna**

*Crimean Branch of UkrSGRI  
Kirov Av., 47/2, UA – 95017 Simferopol, Ukraine  
E-mail: imr@utel.net.ua*

The attention to a non-ore component of gold-mercury formation in the Lower Carbonic rocks of Dokuchayiv area (Southern Donbas) is paid. The mineral associations arising on a background of the basic processes of hydrothermal-metasomatic activity (dolomitisation, silicification, and argillization) in carbonaceous rocks are shortly characterised. It is supposed, that dolomitisation, hydromicatization, silicification, and later dolomitisation–sideritisation can be connected with the ore stages (with the account of tectonic factors).

*Key words:* gold-mercury mineralization, mineral associations, hydrothermal-metasomatic processes, dolomite, calcite, siderite, aluminium-celadonite, chlorite, annite, tridymite, kaolinite, aluminite, gypsum, Donbas.

Стаття надійшла до редколегії 24.06.2002  
Прийнята до друку 19.09.2002