

УДК 548.4:553.9(477)

Дмитро Возняк

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
імені М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 03142
dkvoznyak@ukr.net
<https://orcid.org/0000-0002-6124-2033>*

НЕЗВИЧНІ ПЕРВИННІ ВКЛЮЧЕННЯ CO₂-ФЛЮЇДУ І ВОДНОГО РОЗЧИНУ В КВАРЦІ КАМЕРНИХ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНИ (ГЕНЕТИЧНІ АСПЕКТИ)

Досліджено кварц пізньої генерації з камерних пегматитів Волині (Вишняківська ділянка пегматитового поля), який нарастає на кристалі моріону. Раніше у пізньому кварці виявляли тільки численні включення CO₂-флюїду трубчастої форми. Під час новітніх досліджень ми відшукали нетипові первинні включення CO₂-флюїду з “сітчастою” органічною речовиною на поверхні включень, а також рідкісніші включення водного розчину (газової фази близько 20 %). Включення мають форму негативних кристалів або неправильну, розмір – від 2–3 мкм до 1 мм і розташовані безпосередньо на контакті з гранями моріону. Різниця в умовах утворення трубчастих і незвичних первинних включень зумовлена нормальною швидкістю росту граней кварцу, до яких поприлипали пухирці CO₂-флюїду. За малої швидкості росту кварцу їх не відштовхували шари наростання граней, і флюїд законсервувався у вигляді не типових для дослідженого різновиду кварцу включень. *PT*-параметри консервації включень такі: $T = 210\text{--}230$ °C, $P = \sim 14$ МПа; глибина розташування пегматиту в цей період становила близько 1,4 км.

Ключові слова: кварц пізньої генерації, моріон, первинні включення, CO₂-флюїд, гетерогенне наповнення включень, *PT*-параметри флюїду, камерні пегматити, Волинь.

DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/min.72.05>

Євген Лазаренко високо оцінював можливості використання флюїдних включень для реконструкції умов формування геологічних об'єктів [12]. Він усіляко сприяв розвиткові науки про флюїдні включення в Україні: ще наприкінці 1940-х років на геологічному факультеті Львівського університету завідувачі кафедр мінералогії і петрографії Є. Лазаренко й В. Соболев підтримали роботи М. Єрмакова та його учнів з вивчення флюїдних включень, що зацікавило світову наукову спільноту; те ж стосується розвитку вчення про мінералоутворювальні флюїди в Інституті геології і геохімії горючих копалин НАН України (сучасна назва) у Львові. Завдяки зусиллям Є. Лазаренка було започатковано інтенсивні дослідження флюїдних включень в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України (сучасна назва) у Києві. Євген

Костянтинович заснував відділ регіональної та генетичної мінералогії, у якому вивчення включень у мінералах досі є одним із головних наукових напрямів досліджень. Значимо, що в працях Є. Лазаренка генетичні висновки щодо становлення геологічних об'єктів часто підкріплені результатами дослідження флюїдних включень у мінералах. У пропонованій статті обґрунтовано особливості формування конкретного геологічного об'єкта – камерних пегматитів Волинського мегаблока Українського щита за флюїдними включеннями в кварці.

Вступ. У кристалах кварцу пізньої генерації з камерних пегматитів Волині містяться первинні трубчасті включення CO_2 -флюїду (рис. 1).



Рис. 1. Типові первинні включення CO_2 -флюїду в кварці пізньої генерації більшості камерних пегматитів Волині. Чорними крапками показано межу поділу димчастий кварц–кварц пізньої генерації.

На початкових стадіях дослідження в цьому кварці виявляли тільки такі включення CO_2 -флюїду, на підставі чого зроблено висновок, що кварц пізньої генерації кристалізувався у газовому CO_2 -флюїді [15]. Згодом [10] було обґрунтовано, що утворення первинних трубчастих включень, видовжених у напрямі осі [0001], відбувалося завдяки відштовхуванню прилиплих до граней кристалів кварцу пухирців CO_2 -флюїду, які були у водному материнському розчині. Пухирці CO_2 -флюїду прилипали, головню, до негативних елементів мікрорельєфу грані.

Первинні водні газозво-рідкі включення виявили значно пізніше [6], оскільки вони рідкісні. За значеннями температури їхньої гомогенізації й густини CO_2 -флюїду включень визначили *PT*-параметри кристалізації цього різновиду кварцу і глибину розташування камерних пегматитів у цей період. Первинні трубчасті сингенетичні включення CO_2 -флюїду і водного розчину виявили й у кристалі берилу. Нижче вперше для кварцу пізньої генерації наведено результати вивчення первинних включень CO_2 -флюїду, які не мають трубчастої форми.

Мета дослідження – з'ясувати причини утворення незвичних за формою первинних сингенетичних включень CO_2 -флюїду й водного розчину в кварці.

Об'єкт і методи вивчення. Об'єкт дослідження – первинні включення CO_2 -флюїду й водного розчину, розміщені в основі росту кварцу пізньої генерації. Використано такі методи дослідження: візуальне вивчення тонких полірованих пластинок кварцу; визна-

чення температури гомогенізації включень у термокамері з точністю ± 1 °С [8]; криометричне дослідження включень у діапазоні від -196 до 150 – 200 °С з точністю $\pm 0,2$ °С [1]. Реакцію “сітчастої” органічної речовини на поверхні первинних включень CO_2 -флюїду на ультрафіолетове світло визначали за допомогою мікроскопа “ЛЮМАМ-И1” (світлофільтр УФС-6 – смуга пропускання світла з довжиною хвилі від 340 до 390 нм і максимумом 366 нм).

Термінологія. Для опису флюїдних включень використано двочленну генетичну класифікацію включень та інші терміни, що стосуються включень, у розумінні Г. Лемлейна і В. Калюжного [5, 8, 11], а для мінеральних включень – генетичну класифікацію твердих включень у мінералах В. Мокієвського та Ян Фен-Цзюня [13].

Результати дослідження та їхнє обговорення. Вивчено два кристала моріону з пегматитового тіла № 348 (Вишняківська ділянка пегматитового поля). Периферійна частина кристалів завтовшки 2 – 3 мм складена безбарвною пізньою генерацією кварцу. З першого кристала вирізано пластинку, паралельну до грані призми $\{11\bar{2}0\}$ (рис. 2), а з другого виготовлено 10 полірованих пластинок завтовшки 3 мм, які вирізано перпендикулярно до осі $[0001]$ кварцу.

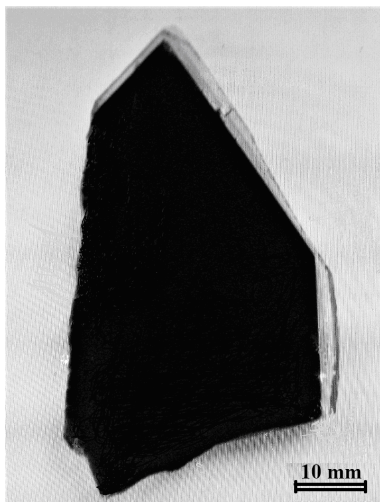


Рис. 2. Зональний кристал кварцу з пегматитового тіла № 348. Безбарвний кварц пізньої генерації наростає на моріоні. Первинні включення CO_2 -флюїду розташовані безпосередньо на контакті моріону з кварцом пізньої генерації.

Сингенетичні первинні включення CO_2 -флюїду й водного розчину (газово-рідкі включення, $L \sim 80$ %) виявлено тільки в пірамідах росту основного ромбоедра, тому їх потрібно вивчати в площині ромбоедра.

Включення CO_2 -флюїду мають розмір від 2 – 3 до $1\ 000$ мкм і різну форму – від негативних кристалів до неправильної (рис. 3). Первинні включення водного розчину (газово-рідкі, $L \sim 80$ %) трапляються порівняно часто й переважно дрібні (рис. 4). Вони розташовані в межах $0,1$ – $0,2$ -міліметрової зони, яка безпосередньо межує з площиною грані ромбоедра моріону. У напрямі периферії кристала температура консервації первинних включень водного розчину в цій зоні зростає.

Поверхня включень CO_2 -флюїду вкрита твердою органічною плівкою, яка розбита густою мережею тріщин (як сітка) і добре виявлена на індивідах великого розміру. Властивості цієї речовини дослідив В. Калюжний [6]. Включення з “сітчастою” речовиною у вакуумній камері мас-спектрометра розкриваються за $T = 314$ – 340 °С. На спектрах

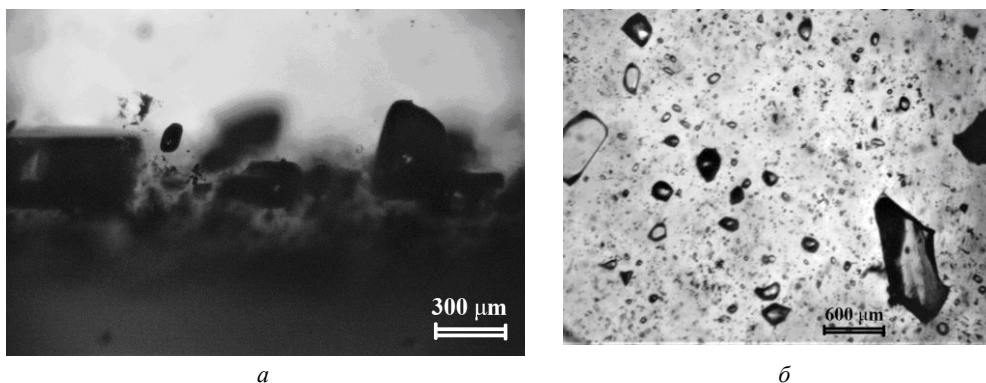


Рис. 3. Первинні включення CO₂-флюїду в кварці пізньої генерації, розташовані безпосередньо на грані ромбоєдра моріону у площині, паралельній до граней призми {1120} (а) і ромбоєдра (б).

зафіксовано масові числа, що відповідають водню, азоту, метану, етану й іншим вуглеводням, серед яких є вищі (важкі) гомологи вуглеводнів (масові числа в межах 80–115). Зазначимо, що майже ідентичний склад мають газові продукти, що їх виділили за тієї ж температури у вакуумній камері мас-спектрометра з чорного опалу [9].

Зникнення “сітчастої” речовини відбувається не водночас, а в температурному інтервалі 150–190 °С, що вище від відомих значень 70–80 °С [6]. За температури ~ 150 °С на поверхні включення стають помітні кілька кульок розплаву “сітчастої” речовини діаметром 3–5 мкм, розмір яких до 190 °С збільшується. Випаровуються вони до $T = 230\text{--}240$ °С. У процесі охолодження на поверхні включення осаджується “сітчаста” речовина, яку можна помітити завдяки утвореним тріщинам за ~ 50 °С. В ультрафіолетовому світлі її забарвлення не змінюється.

Температура потрійної точки CO₂-флюїду первинних включень становить –57,2 °С; температура гомогенізації CO₂-флюїду (у газ) – 12,0 °С (густина – 0,142 г/см³).

Температура первинних газопо-рідких ($L \sim 80\%$) включень гомогенного захоплення становить 210–230 °С. Такий інтервал засвідчує, що температура консервації первинних включень водного розчину дещо підвищилась у процесі надходження в камери пегматиту перших порцій CO₂-флюїду.

Температура гомогенізації включень гетерогенного захоплення перевищує 250–280 °С.

Вторинні включення CO₂-флюїду в кварці пізньої генерації дуже рідкісні. Вони мають більшу густину, порівняно з первинними. Температура потрійної точки CO₂-флюїду вторинних включень становить –57,4 °С, температура гомогенізації (у газ) – 19,8 °С (густина 0,189 г/см³, за Амага [5]).

Камерні пегматити Волині – чи не єдині в світі пегматити, на завершальному етапі ендеогенного формування яких мінералоутворювальне середовище поряд з водним розчином містило фазу газового або рідкого CO₂-флюїду. Рідкий CO₂-флюїд відповідає продуктам дегазації базитової магми [14], які у вигляді флюїдних потоків потрапляли в камерні пегматити.

За короткий час вони завершили ендеогенний етап становлення камерних пегматитів. Він фіксований первинними й вторинними включеннями гетерогенного походження (водний розчин + CO₂-флюїд) у кристалах кварцу, берилу, топазу [4, 6].

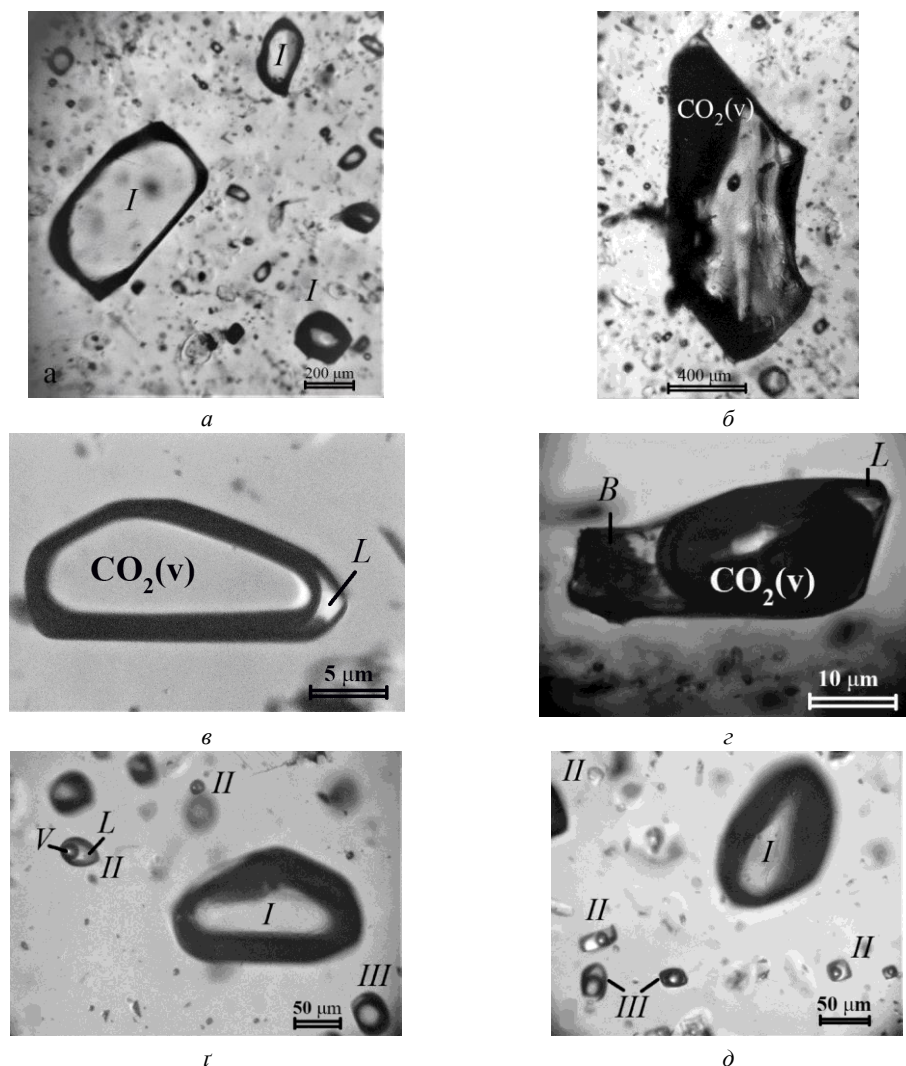


Рис. 4. Первинні флюїдні включення, що прилипли до грані ромбоєдра моріону (а–б), і сингенетичні первинні включення CO_2 -флюїду й водного розчину (г, д):
 I – включення CO_2 -флюїду; II – газиво-рідкі включення ($L \sim 80$ об. %); III – включення гетерогенного наповнення; L – водний розчин; $\text{CO}_2(V)$ – CO_2 -флюїд (газова фаза); B – тверда фаза.

Є факти [1, 3], завдяки яким можна зробити припущення про надходження продуктів дегазациї базитової магми на ранньому етапі утворення мінералів занірка (вище від температури $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу кварцу), у рості яких домінували продукти дегазациї кислої магми, що брали участь у формуванні гранітів Коростенського плутону.

Щодо умов утворення опалу в камерних пегматитах Волині, дані про які отримано за рідинно-газовими включеннями в кварці й топазі, зазначимо таке. В. Калужний уперше зафіксував ліквідацію важкої рідини в процесі нагрівання первинних включень водного розчину в моріоні з камерних пегматитів [7]. У ранньовторинному включенні з опало-

подібною речовиною в топазі зафіксовано сорбцію/десорбцію води в інтервалі 370–376 °С. Доведено, що опалоподібна речовина генетично пов'язана з процесом появи в пегматитах водного розчину з високим вмістом SiO₂ [2]. Імовірно, за нижчої температури (~230 °С) ця речовина сорбувала леткі компоненти CO₂-флюїду, зокрема, вуглеводні.

Висновки.

1. Прилиплі до граней пухирці CO₂-флюїду за малої нормальної швидкості росту не відштовхувалися й у подальшому консервувалися у вигляді первинних включень у кварці пізньої генерації. Вони мали негативну й неправильну форму та різний розмір – від 2–3 до 1 000 мкм.

2. Розташування первинних включень CO₂-флюїду в кристалі вибіркове. У досліджених кристалах кварцу їх виявлено тільки в пірамідах росту ромбоєдрів.

3. *PT*-параметри консервації первинних включень у кварці пізньої генерації – 210–230 °С і ~14 МПа. Їх отримано за первинними трубчастими включеннями CO₂-флюїду у кварці інших пегматитових тіл. Орієнтовна глибина розташування заїрка в цей період становила 1,4 км.

4. CO₂-флюїд містив органічні сполуки, що потрапили в камери на завершальному ендегенному етапі формування пегматиту й відповідають продуктам дегазації основної або ультраосновної магми.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Возняк, Д. К. (2007). *Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення*. Київ: Наук. думка.
2. Возняк, Д. К., Хоменко, В. М. (2015). Утворення включення із опалоподібною речовиною у кристалі топазу із заноришових пегматитів Волині (за даними термобарометрії й ІЧ-спектроскопії). *Мінерал. журн.*, 37 (2), 13–22.
3. Возняк, Д. К., Павлишин, В. И., Калиниченко, А. М., Багмут, Н. Н. (2004). Инверсионная трещиноватость и α - β -переход кварца. *Материалы междунар. семинара*. Сыктывкар: Геопринт, 70–72.
4. Возняк, Д. К., Хоменко, В. М., Франц, Г., Віденбек, М. (2012). Фізико-хімічні умови завершального етапу становлення пегматитів Волині за даними термобарометрії та інфрачервоної спектроскопії берилу. *Мінерал. журн.*, 34 (2), 26–38.
5. Калюжний, В. А. (1961). *Методи вивчення багатозафазових включень у мінералах*. Київ: Вид-во АН УРСР.
6. Калюжний, В. А. (відп. ред.). (1971). *Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришового типу України*. Київ: Наук. думка.
7. Калюжний, В. А. (1956). Новые наблюдения фазовых превращений в жидких включениях. *Мінерал. сб.*, 10, 77–80.
8. Калюжний, В. А. (1982). *Основы учения о минералообразующих флюидах*. Киев: Наук. думка.
9. Калюжний, В. А., Гигашвили, Г. М. (1969). Чёрные опалы из пегматитов Волины, содержащие органическое вещество. *Докл. АН СССР*, 186 (5), 1154–1157.
10. Клия, М. О., Леммлейн, Г. Г. (1961). Первичные включения газа в кристаллах. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*, 90 (3), 260–265.
11. Леммлейн, Г. Г. (1959). Классификация жидких включений в минералах. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*, 88 (2), 137–143.

12. Матковський, О., Наумко, І., Павлунь, М., Сливко Є. (2021). *Термобарогеохімія в Україні*. Львів: Простір-М.
13. Мокиевский, В. А., Ян, Фен-Дзюнь. (1961). Новое о твердых включениях в кристаллах. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*, 90 (5), 510–520.
14. Наумов, В. Б., Коваленко, В. И., Ярмолук, В. В., Дорофеева, В. А. (2001). Концентрация летучих компонентов (H₂O, Cl, F, S, CO₂) в магматических расплавах различных геодинамических обстановок. *Геохимия*, 1, 555–564.
15. Сухорский, Р. Ф. (1953). Влияние CO₂ на температуру гомогенизации газовых включений. *Минерал. сб.*, 7, 271–280.

REFERENCES

1. Vozniak, D. K. (2007). *Microinclusions and reconstruction of conditions of endogenous mineral formation*. Kyiv: Naukova Dumka. (in Ukrainian)
2. Voznyak, D. K., & Khomenko, V. M. (2015). Formation of inclusion with silicagel in topaz crystal from Volyn chamber pegmatites to thermobarometry, IR spectroscopy. *Mineral. Journal*, 37 (2), 13–22. (in Ukrainian)
3. Vozniak, D. K., Pavlishyn, V. I., Kalinichenko, A. M., & Bagmut, N. N. (2004). Inversion fracturing and α - β -transition of quartz. In *Materials of Intern. Seminar*. Syktyvkar: Geoprint, 70–72. (in russian)
4. Voznyak, D. K., Khomenko, V. M., Franz, G., & Wiedenbeck, M. (2012). Physicochemical conditions of the late stage of Volyn pegmatite evolution: Fluid inclusions in beryl studied by thermobarometry and IR spectroscopy methods. *Mineral. Journal*, 34 (2), 26–38. (in Ukrainian)
5. Kaliuzhnyi, V. A. (1961). *Methods of studying multiphase inclusions in minerals*. Kyiv: Publ. House of the UkSSR Academy of Sciences. (in Ukrainian)
6. Kaliuzhnyi, V. A. (Ed.). (1971). *Mineral-forming fluids and mineral parageneses of the chamber pegmatites of Ukraine*. Kyiv: Naukova Dumka. (in Ukrainian)
7. Kaliuzhnyi, V. A. (1956). New observations of phase transformations in liquid inclusions. *Mineralogical Collection*, 10, 77–80. (in russian)
8. Kaliuzhnyi, V. A. (1982). *Fundamentals of the doctrine of mineral-forming fluids*. Kiev: Naukova Dumka. (in russian)
9. Kaliuzhnyi, V. A., & Gigashvili, G. M. (1969). Black opals containing organic matter from pegmatites of Volyn. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 186 (5), 1154–1157. (in russian)
10. Kliia, M. O., & Lemmlein, G. G. (1961). Primary inclusions of gas in crystals. *Proceedings of the All-Union Mineralogical Society*, 90 (3), 260–265. (in russian)
11. Lemmlein, G. G. (1959). Classification of liquid inclusions in minerals. *Proceedings of the All-Union Mineralogical Society*, 88 (2), 137–143. (in russian)
12. Matkovskiy, O., Naumko, I., Pavlun, M., & Slyvko, Ye. (2021). *Thermobarogeochemistry in Ukraine*. Lviv: Prostir-M. (in Ukrainian)
13. Mokievskiy, V. A., & Yang, Feng Jun (1961). New about solid inclusions in crystals. *Proceedings of the All-Union Mineralogical Society*, 90 (5), 510–520. (in russian)
14. Naumov, V. B., Kovalenko, V. I., Yarmoliuk, V. V., & Dorofeeva, V. A. (2001). The concentration of volatile components (H₂O, Cl, F, S, CO₂) in magmatic melts of various geodynamic settings. *Geochemistry*, 1, 555–564. (in russian)

15. Sukhorskiy, R. F. (1953). Influence of CO₂ on the homogenization temperature of gaseous inclusions. *Mineralogical Collection*, 7, 271–280. (in russian)

*Стаття: надійшла до редакції 17.06.2022
прийнята до друку 29.08.2022*

Dmytro Vozniak

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142,
dkvoznyak@ukr.net*

UNUSUAL PRIMARY INCLUSIONS OF CO₂-FLUID AND AQUEOUS SOLUTION IN QUARTZ FROM VOLYNIAN CHAMBER PEGMATITES (GENETIC ASPECTS)

We studied quartz from chamber pegmatites of the Korostenskyi pluton, in particular from pegmatite body No. 348 of the Vyshniakivska section of the pegmatite field. In particular, two morion crystals were studied, the peripheral part of which is composed of colourless late-generation quartz 2–3 mm thick.

Previously, only numerous inclusions of tubular CO₂-fluid were detected in late quartz. During the latest research, we found atypical primary inclusions of CO₂-fluid with “reticulated” organic matter on the surface of the inclusions, as well as rarer inclusions of an aqueous solution ($G \sim 20\%$). Inclusions have the shape of negative crystals or are irregular, size from 2–3 μm to 1 mm and are located directly in contact with the morion faces. The spectra of organic matter recorded mass numbers corresponding to hydrogen, nitrogen, methane, ethane, and other hydrocarbons, among which there are higher (heavy) homologues of hydrocarbons (mass numbers in the range of 80–115).

The difference in the conditions for the formation of tubular and unusual primary inclusions is due to the normal growth rate of the quartz faces to which bubbles of CO₂-fluid have adhered. At a low rate of quartz growth, they were not repelled by layers of face growth, and the fluid was conserved in the form of inclusions that are not typical for the investigated type of quartz. *PT*-parameters of conservation of inclusions are as follows: $T = 210\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$, $P = \sim 14\text{ MPa}$; the depth of pegmatite during this period was about 1.4 km.

Chamber pegmatites of Volyn are almost the only pegmatites in the world, at the final stage of which endogenous formation the mineral-forming medium contained a gas or liquid CO₂-fluid phase along with the aqueous solution. Liquid CO₂-fluid corresponds to products of degassing of basic magma, which entered the chamber pegmatites in the form of fluid flows. In a short time, they completed the endogenous stage of chamber pegmatite formation. It is fixed by primary and secondary inclusions of heterogeneous origin (aqueous solution + CO₂-fluid) in quartz, beryl, and topaz crystals.

Key words: late-generation quartz, morion, primary inclusions, CO₂-fluid, heterogeneous filling of inclusions, *PT*-parameters of the fluid, chamber pegmatites, Volyn.