

## Условия формирования железистых пород Криворожско-Кременчугской зоны

© О. В. Усенко, 2015

Институт геофизики НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 16 июня 2014 г.

Представлено членом редколлегии О. Б. Гинтовым

Установлено зміну потужності літосфери під час формування криворізької серії Криворізько-Кременчуцької зони. Проведено аналіз відмінностей породних асоціацій зеленокам'яних структур Середньопридніпровського мегаблока Українського щита і Криворізько-Кременчуцької зони. Показано, що різноманітність залізистих формацій зумовлена різним складом флюїду, що взаємодіяв з розплавом на покрівлі шару часткового плавлення. До 2,8 млрд років тому істотним був вплив нейтральних водних і слабокислих флюїдів з хлором. Пізніше зменшувалась загальна кількість води, розчиненої в розплавах мантії, а також проявлялась активність лужних флюїдів з фтором, що приводило до окисно-відновних взаємодій і подальшого поділу на незмішувані фази. Ці процеси пов'язані з еволюцією глибинних шарів Землі.

**Ключові слова:** залізисті формації, Криворізько-Кременчуцька зона, геодинамічний процес, геохімія заліза, роль флюїду, еволюція складу флюїду.

**Введение.** Большинство исследователей железисто-кремнистых формаций рассматривали их как первично-осадочные образования. Наиболее признанной в настоящее время является аккумуляционно-биогеохимическая гипотеза Ю. П. Мельника [Мельник, 1986]. Согласно вулканогенно-осадочной гипотезе Н. П. Семеновко, вынос и накопление кремнезема и железа в придонном слое осуществляется за счет гидротермального процесса [Железисто-кремнистые ..., 1978]. Представления о железистых породах как о производных эндогенных процессов высказывались Р. Я. Белевцевым [Belevtsev, 1996]. Предполагая различный источник вещества металлоносных осадков, большинство авторов соглашалось с мнением, что минеральный и химический состав железистых пластов определяется условиями на дне осадочного бассейна.

Изучение условий образования современных железистых осадков в океанах и континентальных рифтах свидетельствует о гидротермальной природе металлоносных осадков. Для функционирования гидротермальных ячеек необходимы источники тепла, размещающиеся в коре и мантии. Наличие астеносферы под срединно-

океаническими хребтами Атлантического и Тихого океанов, рифтом Красного моря доказано. В них же описаны осадочные фации, обогащенные железом гидротермального происхождения [Presnal et al., 2002 и др.].

Данная статья является продолжением исследования, начатого в работе [Усенко, 2015]. Связь между условиями формирования расплавов, образующих вулканогенные породы, и флюидов (экспаляций), из которых образованы железистые, представляется установленной для пород зеленокаменных структур (ЗКС) Среднеприднепровского мегаблока (СПМБ) Украинского щита (УЩ). Состав всех пород ЗКС зависит от мощности литосферы, а также условий дифференциации расплава на кровле астеносферы. В архее дифференциация расплава протекает в окислительных условиях при избытке кислорода, воды, углекислоты и хлорид-ионов.

В работе [Усенко, 2015] аргументируется существование трех глобальных уровней железонаносления на УЩ. На первом (3,3—2,8 млрд лет назад) образуется железисто-кремнисто-вулканогенная (ЖКВ) формация, связанная с ЗКС СПМБ. Следующий этап — время формирова-

ния криворожской серии (без гданцевской свиты) или железисто-кремнисто-сланцевой (ЖКС) формации. Затем образуется формация, которую называют гданцевской, итабиритовой, либо железисто-кремнисто-карбонатной (ЖКК). Она соответствует гданцевской свите Криворожско-Кременчугской зоны (ККЗ) и оскольской серии Курской магнитной аномалии. К настоящему времени большинство авторов придерживается мнения, что возраст криворожской формации и курской серии находится в пределах 2,65—2,27 млрд лет назад. Формирование гданцевской и глееватской свит в ККЗ, а также оскольской свиты Курской магнитной аномалии начинается после 2,2 и продолжается до 2,05—1,9 млрд лет назад [Железисто-кремнистые ..., 1991; Глубинное ..., 2010]. В Конкско-Белозерской структуре можно провести четкую границу между ЖКВ формацией первого уровня и ЖКС второго, а в ККЗ — между ЖКС и ЖКК третьего. Изменение вещественного состава осадочно-вулканогенных формаций, слагающих их пластов и отдельных минералов отражает геохимическую эволюцию глубинных оболочек Земли.

В предлагаемой статье рассмотрены вопросы, связанные с условиями формирования ЖКС формации ККЗ:

- установление цикличности в рамках единого геодинамического процесса (активизации) при формировании криворожской серии;
- выявление особенностей глубинного процесса при образовании ЖКС формации, сравнение с процессом, в котором образована ЖКВ формация;
- изменение состава флюида и расплава, физико-химических взаимодействий во времени;
- ритмичность разных порядков (в границах пачки, слоя и т. д.) как отражение процессов на кровле астеносферы и на поверхности (на дне морского бассейна).

**Направленность развития Земли в докембрии** отражена в закономерном изменении петрохимических и минералогических характеристик вулканогенных и железистых пластов. В архее и раннем протерозое формировались комплексы пород, которые не встречаются на более поздних этапах развития.

Во всех ЗКС СПМБ широко представлены вулканогенные породы. Доля железистых кварцитов вместе с другими хемогенными породами составляет 10—30 % объема формации (в данном исследовании термин "формация" объединяет также всю совокупность пород — не

только железистые, но также вулканогенные и сланцевые). ЖКС формация сложена хемогенно-терригенными породами, содержание железистых кварцитов 40—45 %. Относительное количество магматических пород незначительно. В ЖКК формации присутствуют основные и ультраосновные метавулканиды, хемогенные осадочные породы (доломиты), а доля железистых кварцитов составляет 25—30 %.

Железисто-кремнистые породы — это плосчатые образования с тонким чередованием яшмы (кварца), гематита-магнетита и/или сидерита, а также железисто-силикатных минералов (хлорита, куммингтонита, гиперстена, фаялита, амфибола, граната). Джеспилиты и роговики (джесперы) сложены яшмой и железорудными прослоями. Для них типично присутствие железисто-магнезиальных карбонатов. Джесперы встречаются во всех формациях. Джеспилиты — составляющие ЖКС формации. Итабириты — крупнокристаллические породы, состоящие из кварцевых и рудных магнетитовых и гематитовых полос с силикатами. Они встречаются преимущественно в ЖКК формации. Различают фаялит-магнетитовые и магнетит-пироксеновые кварциты, в которых существенно изменяются количества магнетита (до 60—98 %), кварца (до 70—85 %) и пироксена (50—70 %) [Железисто-кремнистые ..., 1978].

Различия между формациями проявлены и в составе минералов. Для архейских руд характерны сидероплезит и уступающий ему по количеству магнетит. В ЖКС формации главным является магнетит при существенном развитии гематита, а второстепенным — сидероплезит. В ЖКК формации на первом месте гематит, содержание магнетита уменьшается, а среди карбонатов развиты доломит и анкерит. Таким образом, в архее—палеопротерозое закономерно изменяется не только соотношение вулканогенных, сланцевых и железистых пластов, но и их химический и минеральный состав.

Согласно мнению Я. Н. Белевцева, тектоническая (геодинамическая) модель должна удовлетворительно объяснять особенности строения и состава ЖКС формации. К ним относятся огромные масштабы и относительно кратковременная эпоха массового накопления железа; сходство минерального состава, текстурно-структурных и геохимических особенностей железистых кварцитов мира; закономерная смена состава пластов; чередование железистых и сланцевых горизонтов в разрезе; полиритмическая слоистость железистых плас-

тов; постепенные переходы железистых кварцитов в филлиты или карбонатные породы; присутствие свободного углерода в железистых кварцитах и вмещающих породах и т. д. [Железисто-кремнистые ..., 1991].

Очевидна зависимость изменения состава магматических и эксгальционных пород от эволюции состава и фазового состояния внутренних оболочек Земли. В архее, вероятно, расплав преобладал в объеме всей верхней мантии. Возможно, следует говорить о ее большей части, так как описаны мантийные ксенолиты, образованные 2,7—3,0 млрд лет назад [Pearson et al., 2005]. После вынесения избытка кислорода (в виде водного и карбонатного флюидов) и базальтоидной составляющей состав мантии в рассматриваемом интервале глубин (до 250 км) приближается к перидотитовому. После рубежа 2,8 млрд лет назад становится возможной его кристаллизация. В отличие от архейских железистых формаций, являющихся неотъемлемой частью ЗКС, формации железистых пород, формирующихся после 2,8 млрд лет, приурочены к шовным зонам либо располагаются вблизи них (например, в Конкско-Белозерской структуре). Накопление осадков происходит и вне железорудных бассейнов. Например, в Ингульском мегаблоке в близкое время формируется ингуло-ингулецкая серия. Она сложена гнейсами и кристаллосланцами, для которых определен абсолютный возраст 2,5—2,6 млрд лет [Геохронология ..., 2008]. Железистых пластов практически не содержит. Шовные зоны УЩ заложены несколько раньше, но развивались и в это время, а присутствие железистых формаций — их характерная особенность. Можно допустить, что часть областей плавления верхней мантии, соответствующая современным шовным зонам, была связана с межплитными зонами, проницаемыми для глубинных флюидов-расплавов, возникавших на больших глубинах. Это предположение может объяснить как расположение шовных зон УЩ, так и железорудных провинций в пределах Восточно-Европейской платформы в целом. Эту гипотезу в рамках данной модели нельзя ни подтвердить, ни опровергнуть. Можно только утверждать, что источник вещества располагается глубже уровня генерации магм, достигающих поверхности (220—250 км).

Однако эти отличия глобального геодинамического процесса не изменяют условий дифференциации мантийных расплавов. Состав магматических и эксгальционных пород в пределах формации обусловлен составом глубинно-

го расплава и отделяющегося от него флюида. Композиции ликвидуса и солидуса, взаимодействие расплава и флюида (в том числе растворимость флюида в расплаве) изменяются при увеличении давления на ~ 1,5 ГПа. Граница астеносфера—литосфера может находиться на 50, 100, 150 и 200 км. Значения глубин — реперные. Дифференциация расплава осуществляется на кровле астеносферы, расположение которой и определяет давление, температуру, степень плавления [Усенко, 2014]. Представляется логичным допустить, что изменением физической составляющей процессов, определяющей физические параметры системы (температуру, давление и др.) до и после 2,8 млрд лет, можно пренебречь.

**Восстановление глубинного процесса при формировании ККЗ.** Привязка вулканогенных пластов к глубине дифференциации расплава — решение обратной геофизической задачи, которое неоднозначно. Точность определения глубины дифференциации магматических пород  $\pm 20$  км. Еще сложнее уверенно установить глубины дифференциации расплавов и флюидов, из которых образованы туфогенные и эксгальционно-осадочные породы. Поэтому речь идет о создании модели, которая учитывает весь комплекс имеющейся геолого-аналитической информации, современные представления о протекании геодинамических процессов и обладает большей степенью детализации, чем предложенные ранее.

Протекание геодинамического процесса при образовании ККЗ было установлено автором по составу железистых пластов [Украинский ..., 2005]. Изменение содержания железа, его нахождение в окисной, карбонатной и силикатной формах в пластах 1—11 Сурской ЗКС (рис. 1, 2) и Кременчугского района (рис. 3, 4) имеет много общего. Это, по всей видимости, отражает одинаковую (близкую) последовательность изменения *PT*-условий. Сохраняется общая тенденция распределения индексов, которая связана с повышением окислительного потенциала в расплаве при увеличении глубины дифференциации и снижением смесимости флюида и расплава при ее уменьшении. Как и в архее, в железистых пластах максимальное сокращение мощности литосферы и уменьшение литостатического давления отражено в увеличении кремнеземистости, сероцветности (содержания карбонатов) в пластах 5—7 на рис. 3, 4. Используя зависимости, установленные в работах [Усенко, 2014, 2015], можно представить изменение расположения кровли астено-

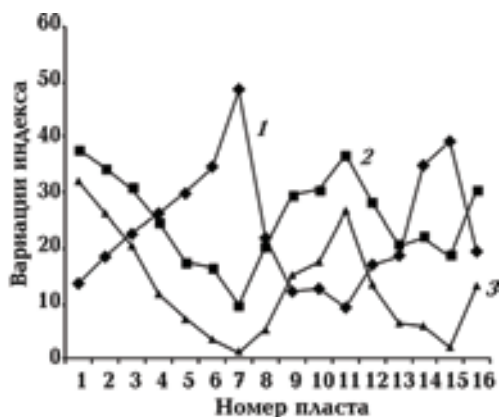


Рис. 1. График зависимости содержания железа от индекса сероцветности в железистых пластах Сурской ЗКС [Бордунов, 1983]: 1 — средний индекс сероцветности, 2 — общее содержание железа, 3 — магнетитовое железо (%).

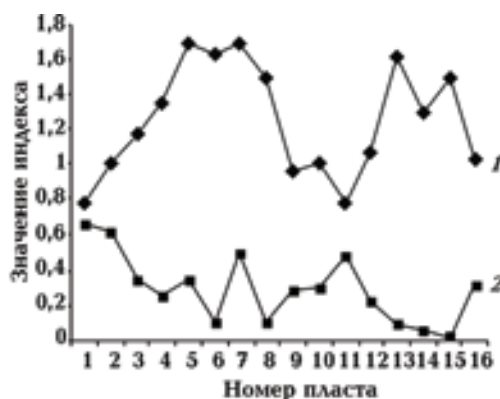


Рис. 2. График зависимости индексов кремнеземистости и красноцветности в железистых пластах Сурской ЗКС [Бордунов, 1983]: 1, 2 — средние индексы (1 — кремнеземистости, 2 — красноцветности).

сферы при формировании Кременчугского района (табл. 1).

Состав сланцевых пластов, несомненно, зависит от глубины морского бассейна, так как широко представлены песчаники и другие типично обломочные осадочные фации. Однако появление в железистых пластах хлоритовых слоек с высоким содержанием магния и глинозема, пикритов либо амфиболитов даже очень незначительной мощности — проявление эндогенного процесса. Породы сланцевых пластов средней подсветы содержат вулканогенный материал (см. табл. 1) — альбитовые туфы.

Отсутствие вулканогенных и незначительное развитие сланцевых пластов в нижней под-

свите первой кременчугской свиты ( $K_1^1 — K_1^5$ ) снижает достоверность результата. Можно утверждать, что происходит сокращение мощности литосферы от этапа к этапу. Она ограничена корой к началу формирования продуктивной толщи — пятого железистого пласта в пачке  $K_1^6$ .

При сопоставлении железистых пластов на рис. 3 и 4 с символами пластов в табл. 1 необходимо учитывать, что первый железистый пласт появляется в пачке  $K_1^2$ , поэтому в активизации, в процессе которой образована ЖКС формация Кременчугского района, образованы 12 пачек и 11 железистых пластов. Уверенно выделяется пять этапов, на которых проис-

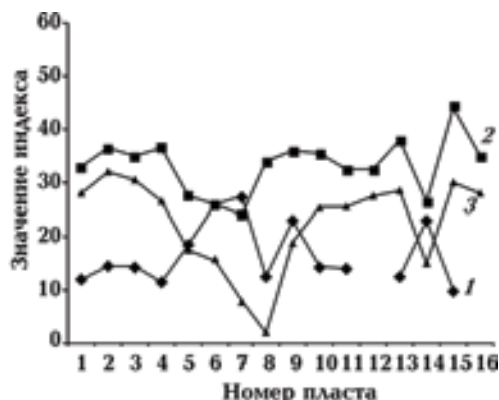


Рис. 3. Графики зависимости содержания железа от индекса сероцветности в железистых пластах Кременчугского района [Бордунов, 1983]. Среднее содержание железа в пласте (%): 1 — средний индекс сероцветности, 2 — общее содержание железа, 3 — магнетитовое железо.

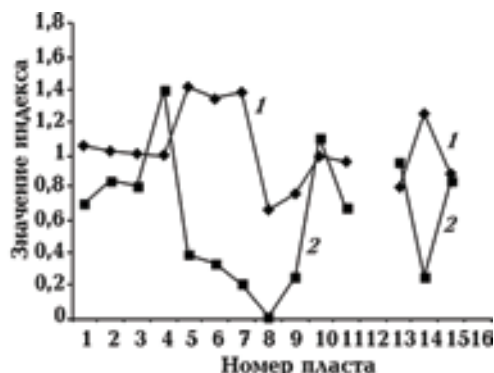


Рис. 4. График зависимости индексов кремнеземистости и красноцветности в железистых пластах Кременчугского района [Бордунов, 1983]: 1, 2 — средние индексы (1 — кремнеземистости, 2 — красноцветности).

**Т а б л и ц а 1. Литолого-фациальный состав разреза криворожской серии Кременчугского района [Железисто-кремнистые ..., 1978] и изменение мощности литосферы во время ее формирования**

Пачки и пласты	Литологический состав	Породы железистых пластов	Породы сланцевых пластов	Мощность литосферы, км
Первая кременчугская свита $K_1$				
$K_{1H}$				
$K_1^1$ Конгломераты и песчаники (базальный горизонт) Сланцевый Тальковый Сланцевый	Серицитовые сланцы, алевритовые песчаники, хлорит-тальковые сланцы. Редко хлоритовые и хлорит-биотитовые сланцы	Окисные: гематит-магнетитовые и магнетитовые	Псефиты, псаммиты, алевропелиты	200
$K_1^2$ Песчаниковый Сланцевый Железистый Сланцевый	Железистые породы с хлоритовыми полосками с высоким содержанием глинозема. Сланцы серицитовые, хлоритовые у контакта с железистым пластом			
$K_1^3$ Песчаниковый Сланцевый Железистый	Алевритовые песчаники. Сланцы серицитовые, на контакте с железистым пластом хлоритовые. В железистом пласте меньше хлоритов, больше магнетита, появляется гематит			
$K_1^4$ Сланцевый Железистый	Хлоритовые, биотит-хлоритовые с гранатом сланцы			
$K_1^5$ Сланцевый Железистый	Хлоритовые и кварцито-сланцы. Сине-краснополосчатые джеспилиты			100
$K_{1C}$				
$K_1^6$ Железистый Сланцевый	Сидероплезит-магнетитовые джесперы, яшмо-сланцы. Хлоритовые сланцы с сидероплезитом и доломитом	Карбонатные: магнетит-карбонатные и магнетит-тюрингит-карбонатные	Углисто-железистые пелиты, альбитовые туфо-кварциты	200 → → 50
$K_1^7$ Сланцевый Железистый	Сидероплезит-хлоритовые и биотит-куммингтонитовые сланцы. Грубополосчатые магнетит-пистомезит-анкеритовые джесперы с железо-альбитовыми туфоджесперами			100
$K_1^8$ Железистый Сланцевый	Тюрингит-карбонатные брейнерит-анкеритовые с магнетитом джесперы. Сланцы сидероплезит-хлоритовые и хлорит-куммингтонитовые с графитом			50
$K_1^9$ Железистый Сланцевый	Колчеданы в железистом пласте, кварц-графит-биотит-хлоритовые и кварц-серицитовые сланцы. Амфиболиты в сланцевом пласте			100



$K_1^{10}$ Железистый Сланцевый	Магнетит-сидерит-биотит-хлоритовые сланцы. Магнетит-сидероплезитовые джесперы. Магнетит-эгириновые и магнетит- рибекитовые джесперы	Карбонатные: магнетит- карбонатные	Алевро-пелиты и углисто- железистые пелиты	
$K_{1в}$				
$K_1^{11}$ Сланцевый Железистый Сланцевый	Хлоритовые и хлорит-биотитовые сланцы. Сине-краснополосчатые джеспилиты и хлорит-магнетитовые джесперы. Хлоритовые и кварц-серицитовые сланцы	Окисные: магнетитовые и гематит- магнетитовые	Псефиты, псаммиты и алевролиты	150
$K_1^{12}$ Песчаниковый Сланцевый Железистый Сланцевый Песчаниковый	Песчаники с кварц-серицитовым цементом. Сланцы кварц-серицитовые, на контакте с железистым пластом — хлоритовые, с песчаниками — алевроитовые песчаники. Серицитовые сланцы в магнетитовых и слюдяно-магнетитовых джесперах железистого пласта			
Вторая кременчугская свита $K_2$				
$K_{2н}$				
$K_2^1$ (нижняя) Сланцевый Железистый Сланцевый Песчаниковый	Песчаники. Хлорит-магнетитовые джесперы с прослойками биотит- хлоритовых сланцев. Серицитовые сланцы	Окисные: гематит- магнетитовые и магнетитовые	Псефиты, псаммиты, алевролиты	150
$K_2^2$ Железистый Сланцевый Песчаниковый	Хлорит-магнетитовые джесперы, гематит-магнетитовые джесперы и сине-краснополосчатые джеспилиты			100
$K_2^3$ (средняя) Железистый Сланцевый	Железисто-карбонатные породы магнетит-тюрингит-пистомезитовые и магнетит-пистомезит-анкеритовые джесперы и яшмо-сланцы. Сидероплезит-хлоритовые, магнетит- куммингтонитовые, биотит-хлоритовые и хлоритовые сланцы	Карбонатные: магнетит- карбонатные и магнетит- тюрингит- карбонатные	Углистые и углисто- железистые пелиты	50
$K_2^4$ (верхняя) Железистый Сланцевый	Магнетитовые с железной слюдой джеспилиты. Хлоритовые и хлорит-биотитовые сланцы	Окисные: магнетитовые и гематит- магнетитовые	Псаммиты и алевролиты	100
$K_2^5$ Песчаниковый Сланцевый Железистый Сланцевый	Слюдяные и серицитовые сланцы, алевроито-песчаники. Хлорит-магнетитовые джесперы и магнетит-гематитовые джеспилиты			150

ходит вынесение глубинного вещества и формируются пачки  $K_1^1 - K_1^7$ . После этапа, на котором образуются пласты  $K_1^8$ , по всей видимости происходит остывание и кристаллизация — мощность литосферы увеличивается. Еще более неоднозначно для Кременчугского района восстановление процесса, в котором формируется вторая кременчугская свита. Можно утверждать, что она образуется в новом цикле активизации.

В Конкско-Белозерской структуре нижняя белозерская железисто-кремнисто-метабазитовая серия (название приведено по работе [Геология ..., 1967]) сопоставима с первым ярусом ЗКС (до 3,0 млрд лет), а вулканогенно-сланцевая свита верхней белозерской железисто-кремнисто-вулканогенно-сланцевой серии соответствует второму ярусу ЗКС (до 2,8 млрд лет). Железисто-кремнисто-сланцевая свита — аналог кременчугской, криворожской и является третьим ярусом, синхронным накоплению в ККЗ (табл. 2). Последовательность залегания породных комплексов и их состав позволяют предположить сходное глубинное развитие для ККЗ и Конкско-Белозерской структуры. Сопоставление развития этих структур на уровне пластов и пачек приведено в работе [Украинский ..., 2005].

**Анализ различий в составе ЖКВ и ЖКС формаций.** Сопоставление геохимических характеристик железистых пластов ЖКВ и ЖКС формаций (см. рис. 1—4) наряду со сходством фиксирует и различия. В Кременчугском районе меньше доля карбонатного железа и больше силикатного. Окисленная форма железа преобладает в пластах 4—7 (в 4-м — гематитового, в 5—7-м — магнетитового). Принципиаль-

ные отличия в содержании магнетитового железа наблюдаются в пластах 4, 10.

Состав расплава и взаимодействующего с ним флюида зависит от давления. Поэтому целесообразно сравнивать только породы и экзотексты, образованные из расплава и флюида при одном давлении при близком протекании процесса — постепенном подъеме кровли астеносферы от этапа к этапу и, соответственно, угонении литосферы и/или при опускании кровли и увеличении мощности литосферы. В последнем случае может сказываться контаминация веществом коры.

Сравним состав пород, образованных в течение пяти этапов при формировании 2, 4—7 железистых пластов, так как изменение *PT*-условий дифференциации расплава при формировании железистых пластов 1—8 в ЖКВ формации Сурской и Верховцевской структур СПМБ, ЖКС формации Белозерской структуры СПМБ и ЖКС формации Криворожской и Анновской структур ККЗ близкое (табл. 3). Разделение по глубинам дифференциации для всех структур приведено в работе [Украинский ..., 2005].

Сопоставление позволяет зафиксировать совпадение минеральных (структурных) форм, формирующихся при близких давлениях в обеих формациях. Однако наблюдаются и некоторые особенности, отличающие ЖКС формацию.

1. По сравнению с железистыми формациями ЗКС СПМБ резко повышается мощность продуктивной толщи, наблюдается ее четкая приуроченность к пику геодинамического процесса, когда мощность литосферы была минимальна. В архее в разных структурах пласты большей мощности приурочены к разным этапам глубинного процесса [Усенко, 2015].

**Т а б л и ц а 2. Схема корреляции стратиграфических разрезов Криворожско-Кременчугской и Белозерской структур Украинского щита**

Первая Кременчугская свита ККЗ	Криворожская и Анновская структуры ККЗ	Белозерская структура Железисто-кремнисто- сланцевая свита
Нижняя подсвита ( $K_{1n}$ )	Нижняя аркозо-филлитовая свита	Нижняя роговиково-сланцевая подсвита
Средняя подсвита ( $K_{1c}$ ) Верхняя подсвита ( $K_{1v}$ )	Саксаганская свита	Железисто-кремнистая подсвита Верхняя роговиково-сланцевая подсвита
Вторая кременчугская свита	Верхняя свита (гданцевская)	Зеленосланцево-метабазитовая подсвита

Т а б л и ц а 3. Сопоставление породных ассоциаций ЖКВ и ЖКС формаций, образованных при близком протекании геодинамического процесса

ЖКВ формации (3,17—3,0 млрд лет)		Мощность литосферы, км	ЖКС формации (2,65—2,27 млрд лет)	
Сурская ЗКС	Верховцевская ЗКС		Криворожская и Анновская структуры	Белозерская структура
Магнетитовые кварциты красноцветной фации	Хлорит-актинолитовые и карбонат-серпентин-тремолитовые сланцы	150	Покровы тремолитизированных пикритов. Хлорит-биотитовые сланцы с гранатом, серицитом, куммингтонитом, графитом. Магнетит-куммингтонитовые джесперы с яшмовыми слоями	Кварц-хлоритовые, карбонат-кварц-магнетит-хлоритовые сланцы
Амфиболиты, эпидотизированные спилиты, альбит-эпидотовые сланцы	Амфиболиты, спилиты, кварц-хлоритовые туфосланцы	100	Эпидиабазы, альбит-эпидотовые амфиболиты, кварц-роговообманковые эпидотизиты. Графитит-хлорит-серицитовые, биотит-кварц-куммингтонитовые сланцы	Очковые альбито-серицито-кварцевые апокератофиры, хлорит-эпидот-актинолитовые сланцы (апоспилиты)
Железисто-кремнисто-карбонат-хлорит-актинолитовые сланцы. Серпентиниты, тальк-карбонатные (брейнеритовые) перидотиты. Асбестоносные, магнетит-хлоритовые серпентиниты	Кварц-альбит-хлорит-актинолит-эпидотовые сланцы. Тальк-карбонатные, тальк-серпентинитовые породы, хлорит-актинолитовые сланцы с сульфидами. Серпентиниты	50	Хлорит-тальковые сланцы с тремолитом и доломитом. Магнетит-силикатные джеспилиты, силикат-магнетит-гематитовые, гематит-магнетитовые джеспилиты продуктивной толщи	Хлорит-карбонат-магнетит-кварцевые роговики. Рудные магнетито-кварцевые, железно-слюдково-магнетитовые слои с эгирином, рибекитом
Амфиболиты, андезитовые порфириты	Актинолитовые апоспилиты и актинолитовые зеленокаменные роговики	100	Куммингтонитовые слои с магнетитом, альбитом, магнезиально-железистой слюдой. Эгирин-магнетитовые и гематит-магнетитовые джесперы	Кератофиры, кератоспилиты, стипльномелановые роговики
Жильные доломиты. Туфолавы ультрабазитов, магнетит-хромитовые серпентиниты	Серпентиниты и тальк-карбонатные породы с гнездами никелистого талька	50	Карбонатизация. Слои магнезиальных куммингтонит-магнетитовых и магнетитовых джесперов. Железисто-силикатный метасоматоз	Хлорит-карбонат-магнетит-кварцевые сланцы. Железисто-силикатно-карбонатно-кремнистые роговики



2. Сокращение объема вулканогенных пород, частая замена вулканогенных спилитов кумингтонитовыми слоями.

3. Сокращение магнезиальности вулканогенных и карбонатных пород, что отражается в отсутствии серпентинитов (коматиитов), брейнеритов, тальк-карбонатных пород. Если в низах ЖКС формации вулканогенные ультрабазитовые породы еще присутствуют, то в слоях, образованных на заключительных этапах, поступление глубинного вещества проявляется железисто-магнезиальным метасоматозом.

4. Появление новых минеральных видов, в первую очередь, щелочных пироксенов и амфиболов. Нет серпентина, изредка присутствует тальк. Доломит образуется вместо брейнерита. Ассоциация брейнерит-сидероплезит сменяется ассоциацией сидерит-доломит.

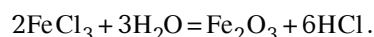
5. Отсутствие гранитоидов, тогда как гранитоиды, образованные синхронно с ЖКВ формацией (днепропетровские), представлены очень широко. В ККЗ скважиной СГ-8 вскрыты плагиограниты, возраст которых составляет 2,81—3,07 млрд лет, а также встречены плагиоклаз-микроклиновые граниты, щелочные метасоматиты возрастом 1,89—2,0 млрд лет [Криворожская ..., 2011]. Граниты, синхронные формированию продуктивной толщи, неизвестны. Практически во всех изученных случаях при наличии слоя плавления под корой происходит вторжение расплава в кору и образование очага плавления, продуцирующего гранитный расплав [Украинский ..., 2005; Усенко, 2014]. Можно предполагать либо существование проницаемых зон, по которым глубинные расплавы-флюиды выносятся сразу на поверхность, либо обогащение флюида (водного с хлором) железом, кремнием, карбонатом и вынесение к поверхности в составе железистых эксгаляций. Также не исключено, что гранитоиды этого возраста существуют, но залегают глубже 5,5 км.

6. В ККЗ в железистых пластах карбонатной составляющей меньше (см. рис. 1—4), а сланцевые содержат графит. Так, на одном этапе в Кременчугской структуре появляются сине-краснополосчатые джеспилиты ( $K_1^5$ ), в то время как в Криворожской — вулканогенные эпидиабазы и амфиболиты, а также сланцы с графитом.

Если предполагать близкое протекание геодинамического процесса и близкие *PT*-условия дифференциации, то причиной различий в составе ЖКВ и ЖКС формаций является иной состав расплава и/или флюида, что, в свою очередь, предполагает иное протекание физико-

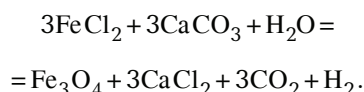
химических взаимодействий на кровле астеносферы.

**Геохимия железа.** Форма нахождения железа, как и любого поливалентного металла, зависит от окислительно-восстановительного потенциала (*Eh*) и кислотности-щелочности (*pH*) в фазе (расплаве, растворе, флюиде). При изучении условий мобилизации, миграции и осаждения железа установлено, что наибольшей способностью обладают хлоридные растворы. В кислых условиях устанавливаются высокие концентрации железа в форме  $FeCl_2$  и  $FeCl_3$ :



В присутствии воды и/или даже при очень незначительном повышении щелочности равновесие будет смещаться вправо. Повышение активности воды, натрия или калия может быть вызвано и снижением давления в очаге дифференциации.

Железо выпадает из состава хлоридного комплекса и при появлении глубинного карбонатного флюида [Железисто-кремнистые ..., 1991]:



По мнению автора, в нейтральной среде более вероятно появление карбоната (гидрокарбоната) кальция, гидрид- и хлорид-ионов. Последние в реальном (содержащем большее количество компонентов) растворе будут нейтрализовываться натрием или калием.

Высококонцентрированные слабокислые хлоридно-водные (гидротермальные) растворы способны переносить значительные концентрации железа в виде комплексных соединений типа двойных солей:

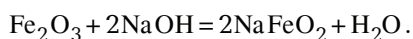
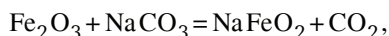
$Na(Fe^{3+}Cl_4), Na_2(Fe^{2+}Cl_4)$  — в растворах хлоридов щелочных металлов;

$Ca(Fe^{2+}Cl_4)$  — в растворах  $CaCl_2$ ;

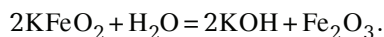
$Fe(FeCl_2)$  — в реакции с  $HCl$ .

Железо входит в состав карбонатов. Состав самих карбонатов очень чутко реагирует на изменения *pH* и *Eh*. При высоком окислительном потенциале в кислой среде формируются карбонаты магния (брейнерит), которые сменяются карбонатами железа (сидероплезит) при снижении *Eh*. В щелочной среде при высоком окислительном потенциале образуется доломит, при снижении активности кислорода — кальцит. В случае резкого снятия давления в кислой среде образуются минералы группы магнезита-сиде-

рита, при повышении щелочности — доломита-кальцита, а железо входит в состав магнетита. В ультращелочной среде реакции могут происходить по схеме взаимодействия с карбонатом натрия:



При появлении (повышении активности) воды



Эти условия не характерны для ККЗ. Они реализуются, например, при дифференциации расплавов Черниговского комплекса карбонатитов.

Подвижность железа определяется вхождением в состав хлоридных комплексов. А присутствие хлора обуславливает кислую или нейтральную среду. Поэтому в кислой среде железо будет подвижно, а при даже незначительном повышении щелочности будет происходить распад комплексного соединения. В нейтральной среде  $\text{Fe}^{2+}$  входит в состав силикатов (как, например, в массивах габбро-анортозитов). При еще большем повышении щелочности и особенно в условиях дефицита кислорода железо будет выступать окислителем, поэтому более предпочтительной окажется его трехвалентная форма, в которой оно может входить в кремнекислородные тетраэдры щелочных силикатов.

Экспериментально установлено, что в лабораторных условиях минералы железа осаждаются в соответствии с метастабильными соотношениями (рис. 5, 6). Эти диаграммы подтверждают установленные выше зависимости. Видно, что форма нахождения железа в пластах напрямую зависит от содержания аморфного кремнезема, карбоната и сульфида в фазе, концентрирующей железо. Эта особенность сохраняется и при дифференциации расплавов и флюидов в мантии. Карбонаты и пирит отлагаются из эксгаляций в условиях, близких к нейтральным. Их образование происходит в узком интервале значений pH и Eh. Повышение активности кислорода (в том числе при повышении давления) приводит к появлению гематита. При повышении щелочности устойчива оксидная форма — магнетит, при избытке кремнезема — силикаты железа. В условиях высокой щелочности для образования гематита требуются более низкие значения Eh. При достаточном количестве кремнезема магнетит и гематит будут сопровождаться кварцем.

Состав эксгаляций на поверхности опреде-

ляется составом флюида, формирующегося на кровле астеносферы. Поэтому состав железистых пластов отражает условия на глубине дифференциации.

Формирование пород в архее происходило в условиях избытка воды, нейтрализующей влияние как кислотных, так и щелочных соединений, т. е. преимущественно в нейтральной среде. Флюид (смесь водного и карбонатного с хлоридным) растворялся в расплаве, что обусловило существенную долю вулканитов. Железистые пласты всегда содержат карбонаты и хлориты или куммингтонит. Особенности поведения железа приводят к выводу, что различия в составе минералов и пород ЖКВ и ЖКС формаций определяются снижением активности воды как растворителя и, соответственно, повышением щелочности. Наблюдается снижение активности (количества)  $\text{CO}_2$ -флюида. На рис. 3 индекс сероцветности значительно ниже, чем на рис. 1, но появляется графит.

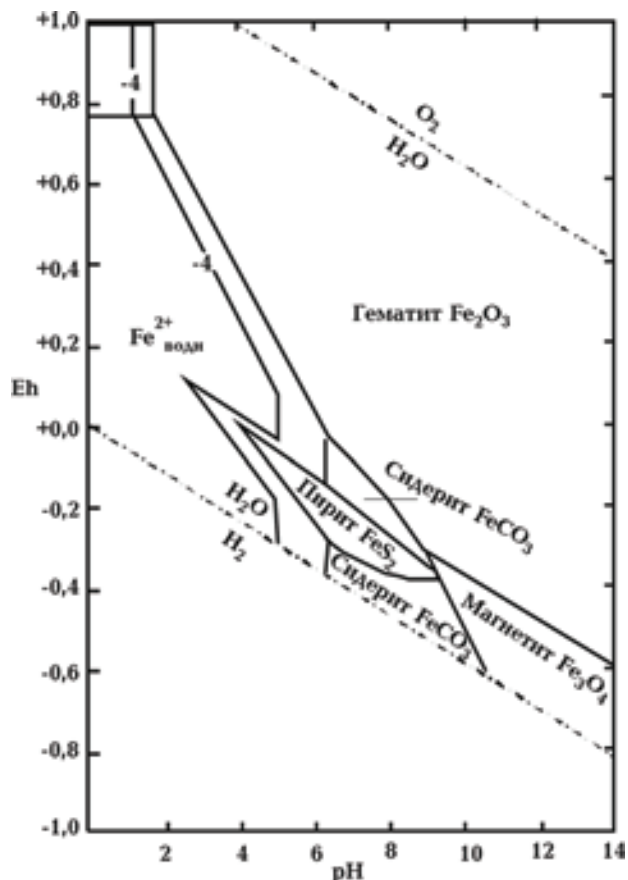


Рис. 5. Соотношения устойчивости оксидов, сульфидов и карбоната железа при 25 °С и 1 атм общего давления в присутствии воды. Сумма  $\text{CO}_2$  —  $10^0$ , сумма серы —  $10^{-6}$  [Гаррелс, Крайст, 1968].

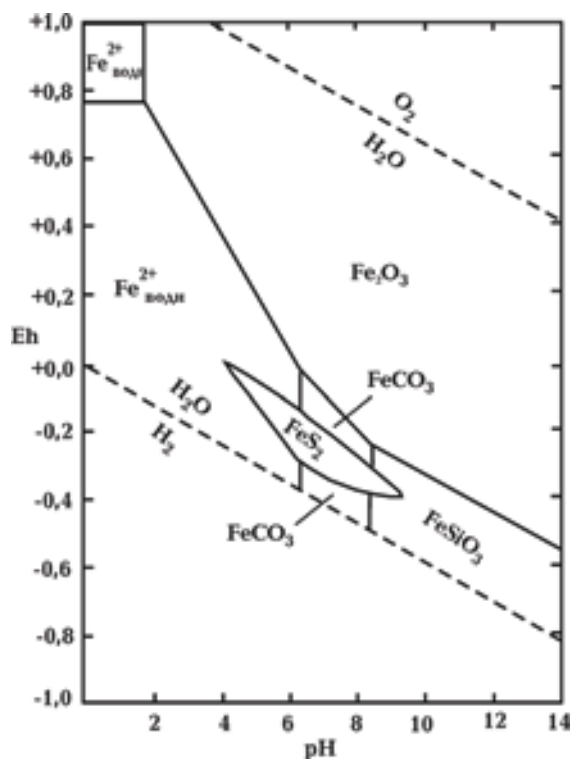


Рис. 6. Соотношения устойчивости оксидов, карбонатов, сульфидов и силикатов железа при 25 °С и 1 атм общего давления в присутствии воды. Сумма  $\text{CO}_2$  —  $10^0$ , сумма серы —  $10^{-6}$ , присутствует аморфный кремнезем [Гаррелс, Крайст, 1968].

**Образование графита в сланцевых пластах железисто-кремнисто-сланцевой формации (углисто-железистых пелитов).** При исследовании как геодинамического процесса в целом, так и физико-химических взаимодействий на каждой его стадии требуется объяснение появления всех без исключения железистых и сланцевых пород пачки, в частности, появления графита, столь типичного для ЖКС и ЖКК формаций и никогда не встречающегося в ЖКВ формации.

Аккумуляционно-осадочная и терригенно-осадочная гипотезы предполагают связь состава железистых пластов с окислительно-восстановительной обстановкой и концентрациями компонентов в растворе (воде океана). Эти параметры в трансгрессивном цикле (пачки  $\text{K}_1^1$  —  $\text{K}_1^8$ ) изменяются по мере удаления от береговой линии. Принято считать, что увеличение концентрации железа в джеспилитах и джесперах средней подсветы вызвано сокращением относительного количества кластогенной составляющей осадков, а также изменением их химического состава. Количество обломочного

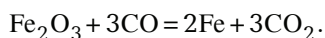
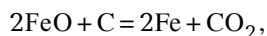
кварца уменьшается, а доля хемогенно-осадочной составляющей увеличивается. Однако из табл. 1 следует, что на пике трансгрессивной стадии появляются углистые пласты. В Кременчугском районе они перемежаются с железистыми пластами продуктивной толщи  $\text{K}_1^6$  —  $\text{K}_1^8$ . Это совершенно необъяснимо, так как формирование углистых пластов предполагает развитие растительности и, следовательно, не может происходить на дне глубокого морского бассейна.

В настоящее время гипотеза эндогенного образования углеводородов находит все больше подтверждений. Отложение тяжелых углеводородов описано на тех же полигонах, где изучается современное отложение железа и марганца. В гидротермальных отложениях Восточно-Тихоокеанского поднятия и Срединно-Атлантического хребта (Брокен Спур и Лост Сити) обнаружены алкано-нафтенновые углеводороды, а в гидротермальных отложениях впадины Гуаймас (Калифорнийский залив) — парафиновые. Присутствие или преобладание гидротермальной нефти, ее образование в результате высокотемпературных каталитических реакций, а затем перемещение из зоны нагрева к поверхности океанического дна следует из распределения изотопов углерода и молекулярного состава углеводородов. "Важно отметить, что во всех образцах характер распределения углеводородов свидетельствует о смешении продуктов пиролиза бактериального детрита с термокаталитическим свежесинтезированным органическим веществом гидротермального флюида" [Пересыпкин, 2007, с. 59]. Доля органического вещества (на современном этапе, но не обязательно в докембрии) должна быть существенной, так как биомасса донной фауны гидротермальных полей аномально высока. В глубоководных областях, недоступных для фотосинтеза, донные сообщества формируются в зависимости от удаления от "черных курильщиков". Обитающие на стенках "черных курильщиков" организмы живут при температурах до 40 °С и содержат повышенное количество металлов. Таким образом, биоценоз областей осадконакопления определяется составом выносимых растворенных компонентов температурой рассолов. Это указывает на опосредованное влияние организмов на отложение осадков и ограниченность влияния биогенной составляющей и в процессах накопления железа. Существование организмов в рассолах с высокими температурами, большой соленостью и повышенными концентрациями рудных

затруднительно. Во впадине Атлантис-II в Красном море, где происходит современное отложение железа из гидротермальных источников, живые бактерии обнаружены только в одной из трех крупных проб [Эмери и др., 1974]. Сферулы гетита имеют эндогенное, а не биогенное происхождение. На дне бассейна формируется динамическая система, чуткая к изменению внешних параметров и способная к саморегуляции.

В последние годы широко развивается физико-химическое моделирование процессов образования углеводородов в условиях температур и давлений, соответствующих верхней мантии. Их детальный обзор приведен в работе [Бычинский и др., 2004]. Тяжелые углеводороды проникают в осадочный чехол, а при их литификации и метаморфизме образуется графит.

Однако признание эндогенного источника углерода, который может образовывать либо углекислый, либо углеводородный флюид в зависимости от давления и Eh-pH обстановки, не объясняет появление гематита и графита в пластах одной пачки (К<sub>1</sub><sup>5</sup>). Железо присутствует в окисленной форме, а часть углерода — в восстановленной, тогда как направление окислительно-восстановительной реакции обратное. Углерод восстанавливает железо, а сам окисляется:

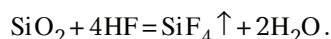
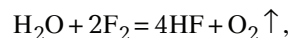
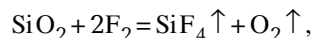


Другими словами, если источник железа и углеродсодержащего флюида глубинный, необходимо допускать вероятность протекания не только химических реакций, но и разделения расплава и флюида на несмешиваемые фазы. После разделения (ликвации) каждая фаза развивается самостоятельно. Окисленная фаза представлена хлоридно-водным флюидом, содержащим кремнезем и концентрирующим железо. Она отделяется и выносится на поверхность. Углеводороды формируются в остаточном щелочном флюиде, взаимодействующем с расплавом в астеносфере.

В работе [Украинский ..., 2005] автором настоящей статьи предлагалась цепочка вероятных физико-химических взаимодействий, которые привели к формированию вещества 4-го железистого и сопутствующих вулканогенных и сланцевых (пачка К<sub>1</sub><sup>5</sup>) пластов: джеспилитов, вулканогенных спилитов, графитсодержащих сланцев, щелочных метасоматитов в ККЗ. На этом этапе сказались совместное влияние щелочных фторидно-натриевых и слабокислых

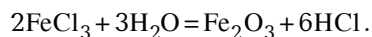
водных флюидов с хлоридными комплексами железа на процесс дифференциации. Он протекал на кровле астеносферы, которая размещалась на глубине 100 км.

При давлении ~ 3 ГПа в слое с максимальным содержанием расплава (на кровле астеносферы) могли протекать следующие реакции:



Участие фторидно-натриевых флюидов приводило к снижению смесимости расплава и флюида, в который "выталкивался" также максимум свободного кислорода. В щелочной среде вода разлагалась полностью, часть кислорода связывалась с углеродом с образованием расплава, состоящего из карбонатов — доломита-кальцита (например, в Черниговском комплексе карбонатитов).

В ККЗ карбонаты железа присутствуют в железистых и силикатных пластах, т. е. отдельная карбонатная фаза не образовывалась, вероятно, из-за большей активности (количества) водного флюида с хлором. Происходило ее разбавление и нейтрализация щелочного флюида, количество которого было намного меньше. На поверхности отлагались слои сине-краснополосчатых джеспилитов, что было вызвано отделением окисленного флюида, состоящего из кремнезема и хлоридных комплексов железа, но разбавленного водой. Высокое содержание хлора (кислая среда) в фазе, концентрирующей железо, определили образование гематитсодержащих джеспилитов:



Именно присутствие хлора в этой фазе увеличивало растворимость кремнезема в водном флюиде. Цвет обусловлен наличием гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), содержащего трехвалентное железо и максимум кислорода. На рис. 3 отображается пиком кислорода в железистых пластах 4 и 10. Таким образом, обогащение железом происходило в условиях астеносферы и связано с отсутствием смесимости окисленного флюида, переносащего железо, и остаточного расплава, а не разделением их по плотности, как в породах Сурской ЗКС.

Появление вулканогенных спилитов (амфиболитов) с альбитом и эпидотом — следствие кристаллизации силикатных расплавов, образованных в нейтральных условиях (разбавленных водой) после отделения окисленного флюида.



Дальнейшая дифференциация остаточного расплава на кровле астеносферы протекала при повышенной щелочности в присутствии фторидно-натриевых флюидов. Для протекания реакции  $2C + N_2 \rightarrow C_2N_2$  необходима щелочная среда. Катализатором образования углеводородов являются  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$  ( $\pm K_2O$  и  $SiO_2$ ). Степень полимеризации углеводородных соединений зависит от давления. При литостатическом давлении  $\sim 1,5$  ГПа формируется метан, при  $\sim 3$  ГПа — тяжелые углеводороды [Чекалюк, 1980].

На этапе, когда кровля астеносферы располагалась на глубине 100 км, происходила мобилизация железа из астеносферы, перенесение его в интервал 50—100 км и частично на поверхность. "Магматическая газовая фаза должна нести различные тугоплавкие составляющие, особенно ... окислы металлов. Растворимость последних, конечно, должна сильно возрастать в присутствии HCl. Как известно, реакции  $H_2O$  и паров HCl с тугоплавкими окислами обычно имеют эндотермический характер и в то же время могут уменьшать число газовых молекул. Таким образом, если в магматической колонне на глубине при относительно высоких температурах и давлениях образуются пузырьки газовой фазы, которые затем переносятся кверху в область пониженных температур и давлений, то в этой области должна появляться противоположная тенденция в реакциях летучей фазы, приводящая к осаждению окислов" [Эндогенные ..., 1991, с. 364]. На следующем этапе при дифференциации расплава на глубине 50 км формировалась продуктивная железистая толща (см. табл. 1, пачки  $K_1^5$  и  $K_1^6$ ).

Столь сложная схема была бы весьма гипотетичной, если бы продукты предполагаемых реакций не закреплялись на поверхности в виде 4-го железистого, сопутствующих вулканогенных и сланцевых пластов (см. табл. 2). Зная продукты реакций и условия их протекания (литостатическое давление, определяемое мощностью литосферы), можно с большей степенью достоверности восстанавливать последовательность взаимодействий, приводящих к образованию пачек и пластов формации.

Таким образом, различия, проявленные в составе ЖКВ и ЖКС формаций, объясняются различиями в составе расплава и флюида, сегрегированных на кровле астеносферы. До рубежа 2,8 млрд лет назад все процессы протекали в присутствии воды. Не происходили физико-химические взаимодействия с отделением несмешиваемой флюидной фазы, восстановлением углерода. Избыток растворенных в водном

флюиде хлорид-ионов приводил к повышению содержания хлоридных комплексов железа, смешимости силикатного расплава, карбонатного и водного флюида на всех уровнях. В процессе дифференциации осуществлялось отщепление от астеносферы небольшого количества более легкой части расплава, содержавшей смесь карбонатного, водного флюида и кремнезема. Алумосиликатные прослойки, сложенные хлоритом и биотитом — примесь туфогенного материала в железистых пластах. Перемешивание расплава в астеносфере или вынесение дополнительных его порций к кровле приводило к появлению осадочно-туфогенно-сланцевых слоев. Продуктивная железистая толща Чертомлыкской чешуи, состоящая из пяти железистых и четырех осадочно-туфогенно-сланцевых горизонтов, образована на одном этапе, когда кровля астеносферы располагалась на глубине 150 км.

Образование продуктивной железистой толщи ККЗ происходило на этапе, когда кровля астеносферы размещалась под корой. Изменения в соотношении воды и галогенов обуславливали протекание окислительно-восстановительных реакций на предыдущем этапе, когда мощность литосферы составляла 100 км. Осуществлялось разделение на несмешиваемые фазы. После отделения окисленной фазы, переносящей железо, щелочность повысилась. Отделялся водный флюид, концентрировавший кремнезем и хлоридные комплексы железа, смешимый с карбонатным. В астеносфере оставался силикатный расплав, который содержал флюид, обогащенный натрием, с незначительным содержанием воды и фтором. В силикатном остатке происходило восстановление углерода с образованием углеводородов.

**Ритмично-слоистые структуры** железистых пород ККЗ, Курской магнитной аномалии и других районов изучены до мельчайших деталей и описаны во многих работах. Подробные описания приведены для Скелеватского магнетитового месторождения [Железисто-кремнистые ..., 1978]. Саксаганская свита Кривого Рога состоит из семи пар чередующихся сланцевых и железистых пластов (горизонтов). Внутри них выделяются пачки (подгоризонты), внутри пачек — макрослои, внутри макрослоев — мезослои, внутри мезослоев — попарно чередующиеся более или менее богатые железом микрослои, а в отдельных микрослоях наблюдается еще более тонкая микрослойчатость.

Не существует единой терминологии, определяющей порядок ритмичности пачек, пластов,

микро- и мезослоев в них. В нашем исследовании термин "цикл" соответствует активизации, в которой уменьшение мощности литосферы от этапа к этапу завершается наращиванием мощности литосферы [Усенко, 2015], т. е. отражает изменение *PT*-условий дифференциации на разных этапах единого геодинамического процесса. Так, породы первой кременчугской свиты образованы в одном цикле.

Последовательность физико-химических взаимодействий на одном этапе активизации (при постоянной мощности литосферы) отражается в ритмичности первого порядка, определяющей последовательность появления пачек и пластов, различающихся по составу, которая, в свою очередь, отражает последовательность процессов, протекающих на кровле астеносферы, располагавшейся на одном уровне. В описании цепочки физико-химических взаимодействий, обусловивших формирование пород 4-го железистого пласта, синхронных вулканогенных и сланцевых пластов Кременчугской структуры, речь шла именно о ритмичности I порядка.

Восстановим последовательность изменения мощности литосферы для ЖКС формации Кривого Рога, а затем подробно рассмотрим ритмичность разных порядков, проявленную в 4-м железистом (продуктивном) пласте Скелеватского месторождения.

Табл. 4 демонстрирует развитие процесса от этапа к этапу при изменении *PT*-условий. Верхняя часть разреза уничтожена эрозией. Сохранившаяся часть отражает сокращение мощности литосферы до начала формирования продуктивной толщи. Затем наблюдается ее увеличение. Общая направленность развития — цикличность, определяемая уровнем дифференциации расплава и флюида (положением границы астеносфера—литосфера), сохраняется.

Продуктивная толща находится в середине формации, т. е. образована на этапе, когда мощность литосферы была минимальной. Как и в Кременчугской структуре, ее появление предваряется появлением графитосодержащих сланцев (пласт  $K_1^{3-4c}$ ), образованных на этапе, когда кровля астеносферы располагалась на глубине 100 км. Таким образом, и в Криворожской структуре наблюдается химическая несмешимость. Сначала отделяется окисленная водно-карбонатная фаза, обогащенная железом (образуется пласт  $K_1^{3ж}$ ), а затем — силикатная, содержащая восстановленный щелочной флюид. В Кременчугской структуре несколько иной состав железистого пласта. Преобладают силикат-карбонат-магнетитовые джеспилиты, что

указывает на примесь силикатного расплава и карбонатного флюида в железистых эксталяциях. Это может быть объяснено большей активностью водно-хлоридно-силикатного флюида по сравнению с фторидно-натриевым. При уменьшении щелочности расслоение жидкостей на кровле астеносферы не столь полярное (термин "полярность дифференциации", характеризующий изменение состава породных комплексов архея—протерозоя УЩ, автор заимствовал у Н. И. Бордунова [Бордунов, 1983]).

В пластах Скелеватского месторождения Кривого Рога наблюдается большая полярность дифференциации при формировании продуктивной толщи. Силикат-магнетит-карбонатные джесперы, характерные и для Кременчугской структуры, в процессе дифференциации сменяются пластами, в которых увеличивается количество кремнезема и гематитового железа. Табл. 5 и 6 демонстрируют изменение состава пород 4-го железистого и сопутствующих сланцевых пластов в результате протекания физико-химических взаимодействий.

Коэффициенты Н. П. Семеновича изменяются следующим образом. Железистость — от 92,6—90,3 в богатых магнетитовых джеспилитах центральной части пласта 4ж до 89—87 в краевых частях и до 77—73 в переходных к сланцевым горизонтам 4с и 5с. К краевым частям пласта увеличивается коэффициент магнезиальности: от 4,7—6,6 в центре пласта до 8—11 в краевых частях и до 16—20 в переходных к сланцам пластах. Коэффициент глиноземистости, характеризующий примеси туфовых продуктов, также увеличивается от 0,3—0,5 в центре до 1—1,5 в краевых частях и до 5 в сланцевых горизонтах.

В ЖКС формации слойки с карбонатами — кварц-сидероплезитовые и сидероплезит-силикатные. Магний входит в состав карбонатов, т. е. присутствует в окисленной флюидной фазе, а не связывается с расплавом. Появление сидероплезита, аналогично появлению доломита, может свидетельствовать о глубинном источнике расплава. Карбонаты характерны для джесперов нижней и верхней частей цикла. Предваряющий и покрывающий сланцевые пласты также обогащены магнием, а содержание FeO в три раза превышает  $Fe_2O_3$ . Высокое содержание  $CO_2$ -флюида объясняет повышение explosивности — образование туфов. Относительно высокое содержание глинозема, наряду с высокой магнезиальностью, сближает их с вулканогенными породами, т. е. это ультраосновные туфы, в которых 30—40 % массы приходится на долю железа, а доля карбонат-



**Т а б л и ц а 4. Состав ЖКС формации Скелеватского магнетитового месторождения [Железисто-кремнистые ..., 1978] и изменение мощности литосферы при ее формировании**

Индекс	Литологический состав	Мощность литосферы, км
Нижняя железорудная подсвета Тальковые сланцы		200
$K_1^{1c}$	Кварц-серицит-хлоритовые, кварц-амфибол-хлоритовые сланцы	
$K_1^{0ж}$	Биотит-хлорит-магнетитовые джесперы	
$K_1^{1ж}$	Амфибол-магнетитовые джеспилиты, реже — магнетит-карбонат-силикатные джесперы. Мало карбоната, много куммингтонита, в том числе в железистых пластах	150
$K_1^{2c}$	Кварц-хлорит-амфиболовые и кварц-хлорит-биотитовые сланцы, кварцевые и кварц-карбонатные прослои (малая мощность)	
$K_1^{2ж}$	Богатые силикат-магнетитовые и карбонат-силикат-магнетитовые джеспилиты (силикаты — преимущественно амфибол). Среди джеспилитов редки пачки амфибол-хлорит-биотитовых сланцев	
$K_1^{3ж}$	Малорудные магнетит-амфибол-биотитовые джесперы. Силикат-арбонат-магнетитовые, силикат-магнетитовые магнетитовые джесперы. Малорудные магнетит-биотит-амфиболовые джесперы	100
Средняя сланцевая подсвета		
$K_1^{3-4c}$	Биотит-хлорит-амфиболовые, графит-хлорит-биотитовые и гранат-амфибол-хлорит-биотитовые сланцы с прослоями безрудных кварцитов. Пирит	
$K_1^{4ж}$	Продуктивная толща (см. табл. 5)	50
$K_1^{5c}$	Безрудные джесперы, часто карбонатные с кварц-хлоритовыми, хлорит-кварц-биотитовыми и амфибол-хлорит-биотитовыми сланцами. Сланцевых прослоев — 75 %, кварц-яшмовых — 25 %	
$K_1^{5ж}$	Джеспилиты магнетитовые краснополосчатые. Микрослои магнетитовые и кварц-яшмовые	
$K_1^{6c}$	—	100
$K_1^{6ж}$	Карбонат-магнетитовые силикатсодержащие джесперы	

ной составляющей лишь незначительно уступает силикатной.

Повышенные концентрации глинозема и магния проявляются в присутствии хлорита. Он замещает биотит, который наблюдается в виде реликтов среди куммингтонит-хлоритовой основной ткани силикатных слоек. Окисленный, а значит, глубинный флюид постоянно приносит магний и железо. Хлориты — одна из

наиболее распространенных групп минералов, которые, наряду с кварцем, магнетитом, карбонатами, входят в состав железистых и сланцевых пород. В статье [Усенко, 2015] уже упоминалось о представлении группы хлоритов как членов изоморфного ряда, начинающегося амезитом и заканчивающегося серпентином, и предлагалось рассматривать хлоритоиды как аналоги слюд, образованные при отсутствии

Т а б л и ц а 5. Разрез продуктивной толщи — 4-го железистого горизонта Скелеватского магнетитового месторождения [Железисто-кремнистые ..., 1978]

Ритмичность I порядка	Индекс	Породы	Общая мощность, %	O	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>магн</sub>	Fe <sub>гем</sub>	Fe <sub>карб + сил</sub>
Верхний полуритм	4ж7	Малорудные силикат-магнетит-карбонатные джесперы	6	0,46	30,1	18,9	2,0	0,2
	4ж6	Средние карбонат-магнетитовые силикатсодержащие джесперы	5	0,7	33,6	26,6	1,7	5,2
	4ж5	Богатые магнетитовые, краснополосчатые джеспилиты	28	0,92	36,0	30,7	2,4	2,6
Средний полуритм	4ж4	Богатые гематит-магнетитовые джеспилиты	17	1,07	37,5	30,0	5,3	2,0
Нижний полуритм	4ж3	Богатые магнетитовые, серополосчатые джеспилиты	25	0,9	38,0	33,0	2,2	2,6
	4ж2	Карбонат-магнетитовые силикатсодержащие джесперы	9	0,74	35,7	28,2	1,6	4,7
	4ж1	Малорудные магнетит-карбонатные джесперы	10	0,4	29,7	19,2	1,9	10,2

Т а б л и ц а 6. Средний химический состав железистых пород Скелеватского магнетитового месторождения [Железисто-кремнистые ..., 1978]

Слой	Компонент									
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
4с	24,1	0,2	6,3	9,0	30,0	8,3	0,04	0,1	0,14	16,5
4ж1	35,7	0,08	0,9	19,0	21,2	3,7	1,2	0,2	0,2	10,6
4ж2	36,7	0,07	0,7	30,2	18,5	3,0	0,9	0,1	0,1	6,6
4ж3	37,4	0,04	0,5	34,9	17,4	2,5	1,2	0,1	0,1	4,5
4ж4	37,95	0,06	0,3	36,6	15,3	1,8	1,3	0,1	0,1	2,6
4ж5	37,95	0,05	0,6	33,2	16,4	2,6	1,4	0,1	0,1	5,0
4ж6	38,6	0,07	0,7	27,9	18,1	3,1	1,2	0,1	0,1	6,7
4ж7	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

(пассивности) калия и высокой активности кислорода, обуславливающей высокую активность магния и железа. От амезита к серпентину падает содержание глинозема. Клинохлор ( $Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ ) находится "внутри" этого ряда, а в состав тюрингита входит и железо. В 4-м железистом горизонте хлоритоиды представлены железистыми (тюрингитом, афросидеритом) и магнезиально-железистыми (репидолитом) разновидностями, в которых колеблется соотношение магния,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Состав хлоритов изменяется в продуктивном пласте Скелеватского месторождения. От центральной части горизонта (4ж4) к периферии наблюдается следующее распределение хлоритов. В 4ж4 хлориты отсутствуют. В магнетитовых джеспилитах 4ж5 и 4ж3 преобладают магнезиально-железистые разновидности (репидолит) — 85 и 89 % и железистые (афросидерит) — 15 и 11 % соответственно. В средних частях цикла в карбонат-магнетитовых джесперах (4ж6 и 4ж2) содержание этих двух групп хлоритов становится близким: количество афросидерита составляет 40 и 50 %, а репидолита — 60 и 50 %. На границе со сланцевыми горизонтами в магнетит-карбонатных силикатсодержащих джесперах (4ж7 и 4ж1) преобладает афросидерит, количество которого составляет 87 и 73 %, а репидолита — 23 и 27 %. В сланцевых горизонтах (5с и 4с) резко снижается количество репидолита 38 и 6 %, а преобладает афросидерит и тюрингит, что отражает распределение железа между силикатами и окислами. Повышение содержания магния в хлоритах в середине цикла совпадает с повышением отношения трехвалентного железа к двухвалентному.

Особенности химического и минерального состава железистых и сопутствующих сланцевых пластов позволяют представить последовательность процессов на кровле астеносферы, обуславливающих ритмичность I порядка. Вследствие подъема вещества и сокращения мощности литосферы до 50 км повышается степень плавления, отделяется часть расплава, обогащенного окисленным углекислым флюидом. Первичные туфы обогащены глубинным веществом, что отражается в повышенных количествах оксидов алюминия и магния, а также двухвалентного железа, что, в свою очередь, говорит о повышенном окислительном потенциале и незначительной щелочности первичных расплавов, образованных в глубинном источнике при  $P \geq 7$  ГПа. Состав железистых пластов фиксирует плавное изменение состава: увеличение количества  $SiO_2$  и доли трехвалентного же-

леза. Кислород концентрируется в водно-силикатном флюиде, обогащенном хлоридными комплексами железа. Дальнейшая дифференциация приводит к снижению его смешиваемости с карбонатным, увеличению доли свободного кислорода и повышению степени окисления железа. В силикатном расплаве астеносферы, от которого они отделяются, должны повышаться щелочность и содержание глинозема.

На поверхности закрепляется только один продукт предполагаемых взаимодействий — кремнисто-железистые эксталяции. Поэтому можно лишь выдвигать предположения об их протекании. Однозначно можно утверждать, что это направленный процесс, имеющий логику развития. Некоторым образом повторяются процессы, описанные выше для Кременчугской структуры, но при другом давлении. Уменьшение давления имеет несколько следствий. Степень плавления выше, кинетика реакций ускоряется, доля флюида увеличивается. Вынесения силикатной фазы не происходит. Избыточное давление на литосферу устраняется за счет отделения с кровли астеносферы больших объемов окисленного флюида, на поверхности образующего джеспилиты. Расплавы астеносферы избавляются от избытка кремния, железа, воды.

После образования пласта 4ж4 фиксируется почти зеркальное отражение изменения состава. Максимальное количество окисленного железа зафиксировано в среднем полуритме. Затем происходит возврат к первоначальному составу. Постепенно увеличиваются содержания карбоната, двухвалентного железа, глинозема, а покрывающий пятый сланцевый пласт по составу практически идентичен четвертому. Изменяется соотношение активных компонентов на кровле астеносферы. Это может быть вызвано пополнением слоя плавления глубинным расплавом, содержащим карбонатный флюид и ультраосновный силикатный расплав, или удалением избытка окисленного водно-силикатного флюида.

В любом случае ритмичность I порядка может быть объяснена последовательностью физико-химических взаимодействий на кровле астеносферы.

В процессе дифференциации, протекающей при повышенной щелочности в присутствии глинозема на глубине 100 км, образуются тяжелые углеводороды. При литификации вмещающих их слоев формируются сланцы с графитом. При дифференциации на глубине 50 км, при восстановлении углерода, должен образо-

ываться метан [Чекалюк, 1980], который отводится в атмосферу.

По сравнению с археем снижается смесь силикатного расплава и флюида железисто-карбонатного и особенно железисто-кремнеземистого с расплавом. Однако по-прежнему есть ряд признаков, указывающих на эту связь. Карбонатные флюиды содержат силикатную составляющую, обогащенную не только магнием, но и глиноземом, что отражается присутствием хлоритоидов, куммингтонита, биотита. Если в ЗКС СПБ характерно присутствие этих минералов во всех железистых пластах, то в ККЗ их количество в железистых пластах сокращается вплоть до полного отсутствия.

Составной частью всех разновидностей железистых пород являются элементарные слои — кварц-яшмовые, магнетитовые и магнетитсодержащие (табл. 7). Магнетитовые слои содержат 70—96 % магнетита. В магнетитсодержащих слоях (30—69 % магнетита) всегда микроскопически различают сростки маг-

нетита с другими минералами: кварцем, карбонатом, реже с куммингтонитом, хлоритом и биотитом. В гематитовых слоях содержание гематита 70—94 %, в кварц-гематитовых — 50—67 %.

Микро- и мезослои, отражающие ритmicность II и более высоких порядков, изменчивы по составу. Кварц-яшмовые слои количественно доминируют в железистых породах всех подгоризонтов. Они составляют наибольшую часть мощности, уступая по этому показателю только магнетитовым слоям в подгоризонте гематит-магнетитовых кварцитов среднего полуцикла. Суммарная мощность магнетитовых слоев в железистых пластах увеличивается к середине цикла. Магнетитсодержащие слои (смешанного состава) наиболее распространены в карбонат-магнетитовых и магнетитовых джесперах. Текстура пород изменяется от тонкополосчатой в центре цикла (джеспилиты) до грубополосчатой в подгоризонтах карбонат-магнетитовых и магнетит-карбонатных джесперов. В верхнем полуцикле мощность

**Т а б л и ц а 7. Типы слоев в пласте 4-го железистого (продуктивного) пласта [Железисто-кремнистые ..., 1978]**

Слой	Кварц-яшмовые		Магнетитовые		Смешанные		
	Общая мощность, %	Средняя мощность, мм	Общая мощность, %	Средняя мощность, мм	Тип	Общая мощность, %	Средняя мощность, мм
4ж7	48,1	2,4	19,0	2,1	Карбонат-силикатные. Кварц-карбонатные	20,5 12,4	1,4 2,2
4ж6	34,6	1,7	24,6	3,9	Карбонат-кварц-магнетитовые. Кварц-карбонатные. Карбонат-силикатные	12,0 16,2 12,6	1,7 1,4 4,3
4ж5	45,2	1,2	36,4	3,8	Кварц-магнетитовые. Силикат-магнетитовые	15,3 3,1	1,2 1,7
4ж4	40,4	1,2	42,5	2,0	Кварц-гематитовые. Гематитовые	12,2 4,9	0,7 0,8
4ж3	43,0	1,1	33,3	1,8	Кварц-магнетитовые	23,7	1,1
4ж2	33,6	1,5	20,5	3,0	Карбонат-кварц-магнетитовые. Кварц-карбонатные. Карбонат-силикатные	26,8 14,9 4,2	1,4 1,4 2,0
4ж1	44,9	1,4	16,0	2,4	Карбонат-кварц-магнетитовые. Кварц-карбонатные. Карбонат-силикатные	11,3 21,1 6,7	1,1 1,1 2,1

серий кварцевых слоек больше, чем магнетитовых, а в нижнем наоборот.

Соотношение кварц-яшмовых, магнетитовых и смешанных слоек в 4-м железистом пласте отражает изменение общих химических характеристик пласта. Установление причин ритмичности порядков выше второго требует дополнительных исследований. Она может быть связана с последовательностью вынесения вулканогенного вещества и гидротермального флюида из глубинной астеносферы. Весьма вероятной представляется ее подчиненность физико-химическим взаимодействиям на поверхности (дне морского бассейна). Если вещество пласта отлагается в виде геля, то далее возможно разделение по плотности на фазы разного состава. Также вероятно формирование центров кристаллизации магнетита в более окисленной среде, а силикатов — в менее окисленной. Возможно, сначала кристаллизуется магнетит и оседает на дно, а аморфный гель кремнезема располагается выше. К формированию слоев и слоек может приводить импульсное привнесение гидротермальных растворов.

**Выводы.** Железистые пласты образуются в процессе формирования зеленокаменных структур и шовных зон. Восстановление геодинамического процесса позволяет сделать вывод, что последовательность изменения расположения кровли астеносферы и, соответственно, мощности литосферы при образовании ЗКС СПМБ и криворожской серии ККЗ близкая. Именно одинаковая физическая сторона процесса объясняет общее в строении и составе железистых формаций разного возраста.

Однако фиксируются и различия, позволяющие идентифицировать каждую формацию. ЖКВ и ЖКС формации различаются долей вулканогенных пород, составом железистых пластов и даже составом минералов, концентрирующих железо. Если предполагать близкое протекание геодинамического процесса и близкие *PT*-условия дифференциации, то причиной различного состава ЖКВ и ЖКС формаций является протекание физико-химических взаимодействий, различный состав расплава и/или флюида.

До 2,8 млрд лет, при формировании ЗКС СПМБ и ЖКВ формации, существенным было влияние нейтральных водных и слабокислых флюидов с хлором. Поэтому окислительно-восстановительные реакции не протекали. Графит не образовывался, углерод входил в состав маг-

незиальных и магнезиально-железистых карбонатов. При расслоении расплава и флюида по плотности разделение силикатного расплава, карбонатного и водного флюида с хлором, переносащего железо, было не полным. Поэтому в силикатных пластах присутствует примесь карбонатов и наоборот.

После 2,8 млрд лет сокращается общее количество воды, растворенной в расплавах мантии, а также проявляется активность щелочных флюидов с фтором. Совокупность этих факторов приводит к протеканию окислительно-восстановительных взаимодействий и последующему разделению на несмешиваемые фазы, "химическому" обособлению водно-силикатной фазы, концентрирующей железо. Именно этими взаимодействиями можно объяснить отличия ЖКС формации, проявленные в составе железистых пород, а также появление углеводородов в сланцевых пластах ККЗ. При формировании ЖКС формации в ККЗ разделение расплава и флюида на несмешиваемые фазы происходило на кровле астеносферы. Еще сохранялось высокое содержание водно-силикатных флюидов, концентрирующих хлоридные комплексы железа. Однако водный флюид в глубинных оболочках (мантии) присутствовал в меньших количествах, чем в архее, что отражалось в повышении щелочности, ликвиации на химически несмешиваемые фазы. Происходила не только экстракция железа окисленными флюидами, но и вытеснение максимума кислорода во флюидную фазу, вынесение ее к поверхности.

Очевидно, эти особенности состава ЖКВ и ЖКС формаций являются и следствием строения глубинных оболочек Земли во время их формирования. Для архея представляется вероятным преобладание расплава в объеме всей верхней мантии. В то время происходило образование плагиогранитной коры, неистощенной перидотитовой мантии и железного ядра. Расположение железорудных бассейнов одного возраста в пределах Восточно-Европейской платформы может отражать существование зон, проницаемых для вещества после кристаллизации большей части мантии, которая становится возможной после вынесения избытка кислорода (в виде водного и карбонатного флюида) и базальтоидной составляющей в архейском цикле. Активизация, в течение которой формируется ККЗ, является также заключительным этапом в формировании "безводной" мантии.

## Список литературы

- Бордунов И. Н. Криворожско-Курская эвгеосин-клиналь. Киев: Наук. думка, 1983. 304 с.
- Бычинский В. А., Исаев В. П., Тупицын А. А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии. Ч. 1. Теория и методология физико-химического моделирования. Иркутск: Изд. Иркут. ун-та, 2004. 131 с.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. Москва: Мир, 1968. 368 с.
- Геология осадочно-вулканогенных формаций Украинского щита. Под ред. Н. П. Семененко. Киев: Наук. думка, 1967. 380 с.
- Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. Под ред. Н. П. Щербака. Киев: Наук. думка, 2008. 240 с.
- Глубинное строение, эволюция и полезные ископаемые раннедокембрийского фундамента Восточно-Европейской платформы: Интерпретация материалов по опорному профилю I-ЕВ, профилям 4В и ТАТСЕЙС. Т. 2. Гл. ред. серии А. Ф. Морозов. Москва: ГЕОКАРТ, ГЕОС, 2010. 400 с.
- 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. 2. Отв. ред. Н. П. Семененко. Киев: Наук. думка, 1978. 367 с.
- Криворожская сверхглубокая скважина СГ-8. Под ред. Е. М. Шеремета. Донецк: Ноулидж, 2011. 555 с.
- Мельник Ю. П. Генезис докембрийских полосчатых железистых формаций. Киев: Наук. думка, 1986. 236 с.
- Пересыпкин В. И. Молекулярный состав алканонафтеновых углеводородов в гидротермальных отложениях Восточно-Тихоокеанского поднятия. Геология морей и океанов: Материалы XVII Международной конференции (школы) по морской геологии. Т. II. Москва: ГЕОС, 2007. С. 59—61.
- Украинский щит (геофизика, глубинные процессы). Под ред. В. В. Гордиенко. Киев: Корвін пресс, 2005. 210 с.
- Усенко О. В. Условия формирования железисто-кремнистых формаций (Среднеприднепровский мегаблок). *Геофиз. журн.* 2015. Т. 37. № 1. С. 21—41.
- Усенко О. В. Формирование расплавов: геодинамический 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.
- 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.
- Эндогенные источники рудного вещества. Отв. ред. Ф. В. Чухров. Москва: Наука, 1991. 248 с.
- Belevtsev R. Ya., 1996. About liquation — intrusive genesis of Archean ferruginous qartzites. *Доп. НАН України*. № 4. С. 97—102.
- Pearson D. G., Canil D., Shirey S. B., 2005. Mantle Samples Included in Volcanic Rocks: Xenoliths and Diamonds. *The Mantle and Core*. Ed. R. W. Carlson. Oxford: Elsevier Ltd., 171—276.
- Presnal D. C., Gudfinnsson G. H., Walter M. J., 2002. Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 Gpa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 66, 2073—2090.



## Conditions of formation of ferruginous rocks of the Krivoy Rog-Kremenchug zone

© O. V. Usenko, 2015

Variation of lithosphere thickness during formation of the Krivoy Rog series of the Krivoy Rog-Kremenchug suture zone formation has been found. Analysis of rock as-sociations differences of the greenstone structures of the Middle Dnieper mega-block of the Ukrainian Shield and the Krivoy Rog suture zone has been conducted. It has been shown that the reason of variability of ferruginous formations is different composition of the fluid interacting with the melt on the roof of partial melting layer. Before 2,8 Ga the influence of neutral aquatic fluids and weakly acid ones with chlorine was essential. After 2,8 Ga the total amount of water dissolved in the mantle melts decreases and activity of alkaline fluids with fluorine was manifested as well. It resulted in oxidation-reduction processes and subsequent subdivision into unmixed phases. These processes are related to evolution of deep layers of the Earth.

**Key words:** ferruginous formations, Krivoy Rog-Kremenchug zone, geodynamic processes, geochemistry of iron, the role of fluid, evolution of the composition of the fluid.

### References

- Bordunov I. N.*, 1983. Krivoy Rog-Kursk eugeosynclines. Kiev: Naukova Dumka, 304 p. (in Russian).
- Bychinskiy V. A., Isaev V. P., Tupitsin A. A.*, 2004. Physical and chemical modeling of oil and gas geochemistry. Part 1. Theory and methodology of physical and chemical modeling. Irkutsk: Irkutsk University Press, 131 p. (in Russian).
- Garrels R. M., Krayst Ch. L.*, 1968. Solutions, minerals, equilibrium. Moscow: Mir, 368 p. (in Russian).
- Geology of the sedimentary-volcanic formations of the Ukrainian shield, 1967. Ed. N. P. Semenenko. Kiev: Naukova Dumka, 380 p. (in Russian).
- Geochronology Early Precambrian Ukrainian board. Proterozoic, 2008. Ed. N. P. Shcherbak. Kiev: Naukova Dumka, 240 p. (in Russian).
- Deep structure, evolution and minerals Early Precambrian basement of the East European Platform: Interpretation materials reference profile 1-U, 4B and TATSEYS profiles, 2010. Chief Ed. Series A. F. Morozov. Vol. 2. Moscow: GEOKART, GEOS. 400 p. (in Russian).
- Ferruginous-siliceous formations of the Precambrian of the European part of the USSR. The genesis of iron ore, 1991. Ed. V. M. Kravchenko, D. A. Kulik. Kiev: Naukova Dumka, 216 p. (in Russian).
- Ferruginous-siliceous formations of the Ukrainian shield. Vol. 2. Ed. N. P. Semenenko. Kiev: Naukova Dumka, 1978. 367 p. (in Russian).
- Krivorozhskaya ultradeep well SG-8, 2011. Ed. E. M. Shermemet. Donetsk: Noulidzh, 555 p. (in Russian).
- Melnik Yu. P.*, 1986. Genesis of Precambrian banded iron formations. Kiev: Naukova Dumka, 236 p. (in Russian).
- Peresypkin V. I.*, 2007. Molecular structure of alkalinaphthenic hydrocarbons in hydrothermal deposits of the East Pacific Rise. Geology of the oceans and seas: Proc. of the XVII Int. Conf. (School) on marine geology. Vol. II. Moscow: GEOS, 2007. 59—61 (in Russian).
- Ukrainian Shield (geophysics, deep processes). Ed. V. V. Gordienko. Kiev: Korvin press, 2005. 210 p. (in Russian).
- Usenko O. V.*, 2015. Conditions of ferruginous-cherity formations origin (Middle-Dnieper megablock). *Geofizicheskiy zhurnal* 37 (1), 21—41 (in Russian).
- Usenko O. V.*, 2014. Forming Melts: geodynamic processes and physicochemical interaction. Kiev: Naukova Dumka, 240 p. (in Russian).

- Chekalyuk E. B.*, 1980. Thermodynamic stability of hydrocarbon systems in geothermodinamicheskikh conditions. In: *Degassing of the Earth and Geotectonics*. Moscow: Nauka, 267—274 (in Russian).
- Emery K., Hunt J., Hayes E.*, 1974. Overview of the problem of thermal brines and ore deposits of the Red Sea. In: *Modern hydrothermal ore deposition*. Moscow: Mir, 7—25 (in Russian).
- Endogenous sources of ore matter, 1991. Ed. F. V. Chukhrov. Moscow: Nauka, 248 p. (in Russian).
- Belevtsev R. Ya.*, 1996. About liquation — intrusive genesis of Archean ferruginous quartzites. *Дон. НАН України*. № 4. С. 97—102.
- Pearson D. G., Canil D., Shirey S. B.*, 2005. Mantle Samples Included in Volcanics Rocks: Xenoliths and Diamonds. *The Mantle and Core*. Ed. R.W. Carlson. Oxford: Elsevier Ltd., 171—276.
- Presnal D. C., Gudfinnsson G. H., Walter M. J.*, 2002. Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 Gpa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 66, 2073—2090.