

Ю. А. Фомин, Ю.Н. Демихов

Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины

СУЛЬФИДНАЯ СИСТЕМА В РАННЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ПОРОДАХ ЧЕЧЕЛЕЕВСКОГО ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКОГО УРОВНЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

На основе минералогических, изотопных и термобарогеохимических исследований прослежена эволюция сульфидной системы от исходных метаморфогенных до гидротермально-метасоматических ассоциаций. В рамках этой эволюции проведено сопоставление изотопного состава серы магнитных и немагнитных пирротинов.

Введение. Наиболее широко и достаточно полно сульфидная минерализация Украинского щита описана С.М. Рябоконею [10], однако интересующая нас область в этой сводке почти не затронута, отмечено лишь присутствие пирита, пирротина, халькопирита в гранит-мигматит-гнейсовых толщах центральной части щита. Из многочисленных работ по заявленной теме, на наш взгляд, следует выделить монографию В.Н. Кобзаря [5]. На основе детальной генетической реконструкции гнейсовых толщ ингуло-ингулецкой серии раннего протерозоя Кировоградского блока и сопоставления их с верхними свитами криворожской серии автор пришел к выводу об их фациально-стратиграфической аналогии и общей металлогенической специализации в зависимости от состава денудированного архейского основания.

Проблема усложняется тем, что эта область, будучи весьма сложной в геологическом отношении, вызывает противоречивые суждения, связанные с отнесением пород к разным возрастным подразделением и, в частности, с выделением здесь ранне-протерозойских и архейских образований [1, 15]. Сказанное демонстрируется рисунком и таблицей 1 (см. примечание), где показаны участки, материал по которым, так или иначе, использован в настоящей статье.

Кроме того, исходные породы этих участков, занимающих различное геолого-тектоническое положение, зачастую изменены с проявлением в разной степени процессов ультраметаморфизма и постгранитизационного метасоматоза. Так, Хмелевской и Липняжский участки сложены биотит-графитовыми микрогнейсами с гранатом и амфиболитами с широким развитием аплит-пегматоидной лейкосомы. Дубиновский участок представляет собой массив кальцифиров, переслаивающихся с биотит-графитовыми (+гранат и амфибол) гнейсами и пироксен-гранатовыми кристаллосланцами. Вероятно, в связи с проявлением на северо-востоке участка гранитоидов кировоград-житомирского комплекса, гнейсовая составляющая мигматизирована, кальцифиры скарнированы с образованием амфибол-гранат-магнетитовых скарнов (скарноидов). Савранский участок сложен толщей мигматизированных биотит-графитовых гнейсов с гранатом и силлиманитом, перемежающихся с мигматитами и лейкократовыми биотитовыми гранитами; породы интенсивно микроклинизированы. На всех перечисленных участках вскрыты зоны кварц-сульфидной минерализации с магнетитом. Детально такие образования изучены нами в пределах Восточно-Юрьевского месторождения с промышленным золотым орудением [11]. Кировоградская и Звенигородско-Анновская тектоно-метасоматические зоны характеризуются интенсивным проявлением урановорудного щелочного метасоматоза (Севериновское, Мичуринское и Ватутинское месторождения урана соответственно); сульфиды этих зон также описаны нами ранее [1]. Остальные участки: структуры, вскрытые Криворожской сверхглубокой скважиной [6], а также Базаровская зона и Западно-Ингулецкая полоса (материалы О.А. Крамара), использованные для сопоставления, характеризуют слабоизмененный гнейсовый эдукт.

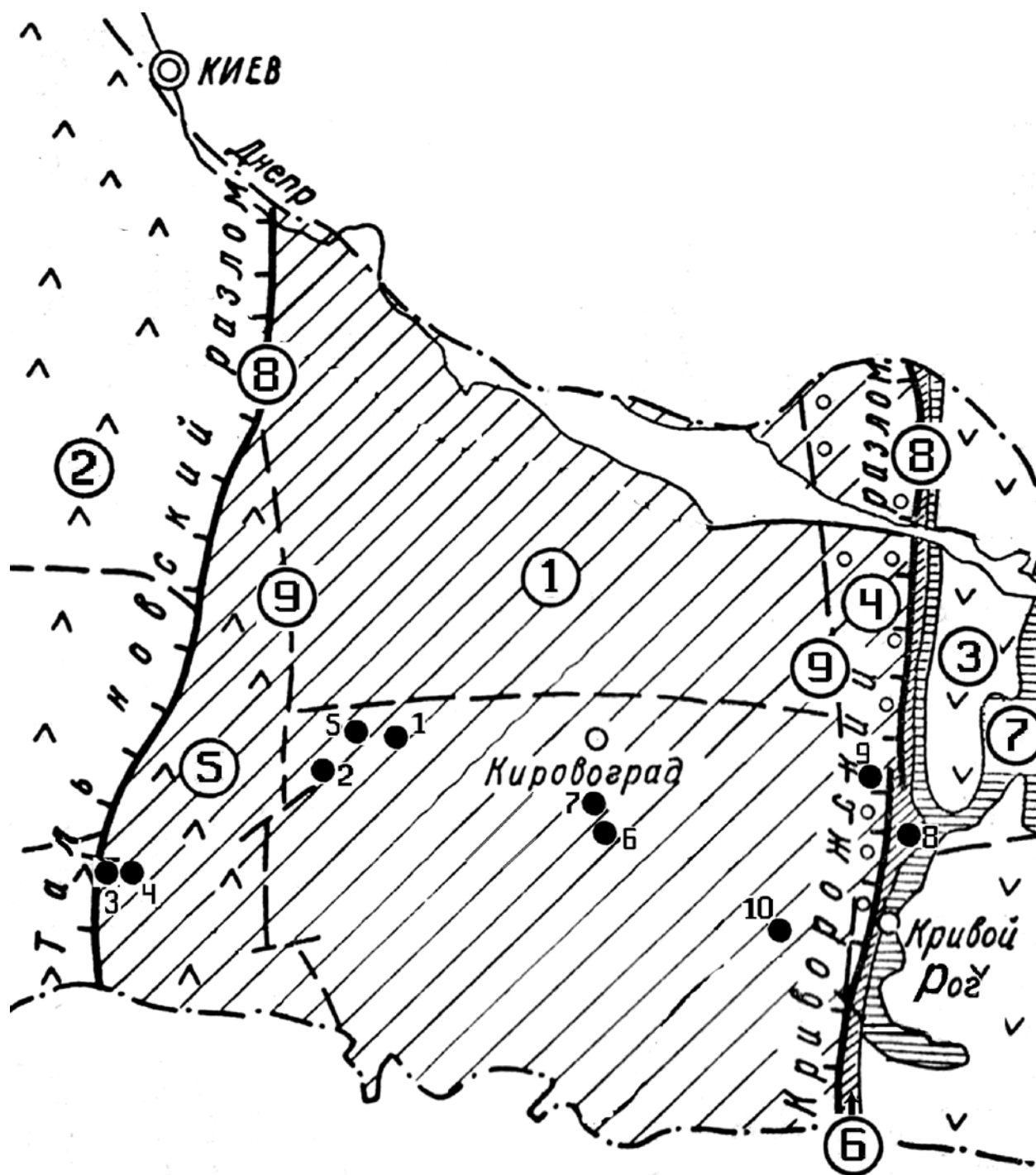


Рис. Схема расположения Кировоградского геоблока и прилегающих структур (на основе работы [1]). Цифры в кружках: Геоблоки 1. Кировоградский. 2. Белоцерковско-Одесский. 3. Приднепровский. 4. Западно-Ингулецкая промежуточная зона в пределах Кировоградского геоблока. 5. Побужская промежуточная зона в пределах Кировоградского геоблока. 6. Криворожская внутренняя зона. 7. Архейские зеленокаменные структуры. 8. Глубинные разломы, разделяющие геоблоки. 9. Разломы внутри геоблоков. Черными кружками обозначены участки проведенных исследований, цифры соответствуют таблице 2

В основу настоящей статьи положены результаты минералогических, изотопных и, отчасти, термобарогеохимических исследований сульфидной минерализации Хмельевского, Липняжского, Дубиновского и Савранского участков, позволяющие проследить трансформацию сульфидной системы от исходной (метаморфогенной) до постметаморфогенной метасоматической.

Геолого-минералогическая характеристика сульфидов. Для Хмелевского участка весьма характерно проявление сульфидов пары пирит-пирротин, принадлежащих к двум разновозрастным и генетически различным минеральным парагенетическим ассоциациям (группам ассоциаций). Пирит и пирротин ранних (метаморфогенных) парагенезисов, нередко в ассоциации с магнетитом и графитом, образуют тонкую вкрапленность и послойные цепочки в гнейсах и кристаллических сланцах, субсогласные с разгнейсованием (сланцеватостью) пород, без проявления каких либо эпигенетических изменений. При этом пирит, как правило, представлен тонкозернистой разновидностью типа мельниковита, халькопирит в пирротине почти не индивидуализирован, что позволяет предположить присутствие этих минералов в виде твердого раствора халькопирротинового состава. В условиях регионального метаморфизма большая часть пирротина «возникла за счет пирита, хотя нельзя исключать и первичного происхождения» какой-то его части [2]. Отметим и некоторую перекристаллизацию сульфидов в связи с проявлением гранитизации гнейсов. Поздний (гидротермально-метасоматический) парагенезис этой же пары сульфидов связан с зонами неравномерного послеметаморфического окварцевания, проявленного различными системами (как послойными, так и секущими) жил и прожилков, а также гнездами. Усиление процесса окварцевания, как правило, связано с предшествующим смятием (катаклизом) или даже дроблением эдукта, в таких участках нередко образуются жильные зоны, зоны брекчий на кварцевом цементе, штокверковые зоны или участки с «сетчатым» характером прожилков. Пирит этих генераций представлен укрупненными метакристаллами правильного габитуса, иногда гнездами с друзовидной формой кристаллов. Пирротин и халькопирит практически всегда индивидуализированы в совместных прожилково-вкрапленных обособлениях. При наличии магнетита или графита они также обособлены и укрупнены. Редкие прожилки кальцита подтверждают регрессивный характер системы.

Липняжский участок. Образцы отобраны из разреза скважин, вскрывших широкую (до 150 м по стволу скв. 31–89), секущую по отношению к вмещающим породам зону кварц-сульфидной Au-содержащей (до 0,1–0,3 г/т) минерализации. Судя по имеющимся данным, зона представляет собой тектоногенный штокверк — серию жил, прожилков и гнезд кварца с прожилково-вкрапленной магнетит-сульфидной минерализацией на фоне слабо окварцованных биотитовых с графитом микрогнейсов и амфиболитов с тонкой вкрапленностью пирита, пирротина, халькопирита. Исходные породы несут следы предрудного катаклаза. По амфиболитам, кроме того, местами развиты скарноиды андродит-эпидот-амфиболового с магнетитом, пирротинном и халькопиритом состава. Наличие в них эпидота указывает на регрессивный характер процесса, отчетливая индивидуализация пирротина и халькопирита отличает эти сульфиды от типично метаморфогенных, а последующее окварцевание (+ поздние сульфиды) позволяет отнести скарноиды к ранним метасоматитам. Сульфиды в штокверковой зоне проявлены достаточно разнообразно: арсенопирит, пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит. Последовательность их выделения согласно минераграфическим исследованиям представляется следующей: (1) кварц-магнетит; (2) кварц-пирит-арсенопирит (пирротин); (3) пирротин-халькопирит-сфалерит [14]. Внутриминерализационная трещиноватость, в частности в магнетите с развитием по трещинам пирита — арсенопирита и пирротина — халькопирита, а также в кристаллическом пирите и арсенопирите с залечиванием микротрещин халькопиритом, пирротинном, позволяет рассматривать приведенные группы минералов в качестве парагенетических ассоциаций. В некоторых образцах, однако, пирит (арсенопирит) и пирротин обнаруживают взаимоотношения, близкие к равновесным.

Савранский участок. Образцы характеризуют геологический переход от биотитовых мигматитов к микроклинитам кварц-микроклинового с хлоритом состава и кварц-мусковитовым с гидрослюдами и хлоритом метасоматитам. Судя по минералогическому составу, эти изменения протекали в регрессивных условиях. Кварц-сульфидная минерализация встречена в разных частях перехода, наиболее высокое содержание золота (до 0,1–0,2 г/т) отмечено в зоне окварцевания мигматитов без микроклинизации. Окварцеванию предшествовал катаклиз пород, отчетливый проявленный по периферии зоны. Из

сульфидов наиболее характерен пирит, образующий метакристаллы правильной формы, гнезда и прожилки. В участках ослабления окварцевания кристаллический пирит почти всегда находится в окружении тонкозернистой мельниковитовой «сыпи», с которой он, по-видимому, связан процессом «собираения». В относительно крупных (0,7–2,0 мм) кристаллах пирита установлены включения мелкокристаллического арсенопирита, ассоциация этих минералов с кварцем является устойчивой. Совместно с кристаллическим пиритом и кварцем часто встречаются также хлорит, мусковит и гидрослюда, но более важной, вероятно, является связь пирита и кварца с участками, обогащенными биотитом вне зависимости от степени хлоритизации последнего. Такая связь, установленная в образцах со значимым содержанием Au, очень характерна для руд «клинцовского» типа [11]. Иногда в кварц-пиритовых участках присутствуют деформированные зерна графита и магнетита, а также пирротина. Чаще всего пирротин и халькопирит в участках окварцевания не только индивидуализированы, но и пространственно разобщены, отмечаемое корродирование ими кристаллов пирита подтверждает парагенетическую последовательность минералообразования, установленную для Липняжского участка. Вместе с тем, в образцах с относительно слабым окварцеванием сохраняется пирротин вне связи с кварцем или в составе пиритовой «сыпи».

Дубиновский участок. Опробованной скважиной вскрыты амфибол-гранатовые с эпидотом и магнетитом скарны (скарноиды) в толще мигматизированных биотит-графитовых с гранатом, магнетитом и сульфидами (халькопирротин, пирит) гнейсов. Участки окварцевания с магнетит-сульфидной минерализацией отчетливо наложены на скарны. Выделенные из гнейсов и плагиомигматитов пирит и пирротин (иногда с незначительной примесью халькопирита и магнетита) представлены тонкой (первичной?) вкрапленностью. В скарноидах пирит и пирротин, обычно в ассоциации с магнетитом, слагают межзерновые участки и гнезда размером до 6 мм. В участках слабого окварцевания скарноидов эти минералы (+халькопирит) морфологически отличаются несущественно, но с усилением интенсивности окварцевания более отчетливо отмечается их связь с кварцем, а также признаки переотложения, например, формирование прожилков и крупнозернистых розетковидных обособлений. Т.е. в данном случае можно говорить о принадлежности минералов в скарноидах и кварцевых зонах к разным парагенезисам.

Изотопный состав С графита и S сульфидов в исходных породах. На всех участках (рисунок, таблица 1), независимо от указанных выше различий, вариации $\delta^{13}\text{C}$ графита (-22,6...-32,7‰) и $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов (-2,8...+20,3‰) близки между собой. Соотношения изотопов С графита укладываются в интервал, характерный для биогенного углерода. Содержание углерода в породах при этом отличается, что вполне объяснимо с точки зрения различного состава и степени изменения пород. Изотопные соотношения S сульфидов по участкам, как и средние значения $\delta^{34}\text{S}$, отличаются несущественно. Как видно из полученных результатов, сульфиды характеризуются систематически повышенным относительно метеоритного стандарта содержанием тяжелой серы ^{34}S . При том, как было показано нами ранее [13], из характерной пары (пирит-пирротин) более показательным является пирротин, для которого интервал $\delta^{34}\text{S}$ совпадает с общим интервалом (-0,1...+17,1‰). Для пирита, при достаточной представительности аналитических данных, он всегда уже (в обобщенном виде +0,4...+11,3‰). Некоторый сдвиг изотопного состава углерода в пользу тяжелого изотопа C^{13} , а также серы в пользу легкого изотопа S^{32} характерен для Кировоградской тектоно-метасоматической зоны, в пределах которой, как отмечалось выше, широко проявлен щелочной (натриевый) метасоматоз, протекавший в окислительных условиях.

Таблица 1. Значения $\delta^{13}\text{C}$ графита и $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов (пирит, пирротин) в породах гданцевско-чечелеевского стратиграфического уровня

№ участка	$\delta^{13}\text{C}$ графита, ‰			$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰		
	число проб	вариации	средне	число проб	вариации	средне
1.	3	-32,7...-22,6	-28,73	26	-0,1...+11,7	+5,30
2.	1	-28,6	-28,6	6	+1,4...+9,1	+4,42
3.	1	-27,2	-27,2	14	+2,9...+14,8	+5,58
4.	1	-27,0	-27,0	8	+2,0...+17,1	+5,98
5.	1	-23,0	-23,0	9	0...+7,9	+3,28
6.	5	-25,9...-20,9	-23,0	22	-0,4...+9,8	+4,29
7.	3	-17,4...-16,6	-16,9	21	-1,0...+11,3	+3,88
8.	9	-31,3...-21,3	-27,0	13	-2,8...+18,6	+7,46
9.	—	—	—	19	-2,5...+20,3	+11,53
10.	—	—	—	4	-1,4...+16,3	+7,32

Примечание. 1. Хмелевской участок: кристаллические сланцы, микрогнейсы биотит-графитовые с сульфидами (пирит, пирротин) и аплит-пегматоидной лейкосомой, каменно-костоватская свита. 2. Липняжский участок: кристаллические сланцы, микрогнейсы биотит-графитовые с сульфидами (пирит, пирротин) каменно-костоватской и амфиболиты рошаховской свит бугской серии, метасоматически измененные, с проявлением скарноидов. 3. Савранский участок: мигматиты биотитовые с гранатом, силлиманитом, графитом и сульфидами (пирит, пирротин) бугской серии, метасоматически измененные, с гранитной лейкосомой. 4. Дубиновский участок: амфибол-гранатовые с магнетитом скарны среди мигматизированных гнейсов биотит-графитовых с гранатом и сульфидами (пирротин, пирит) бугской серии, метасоматически измененные. 5. Ватутинское месторождение урана: мигматиты и гнейсы биотитовые с графитом и сульфидами (пирит) бугской серии, гранитная лейкосома, породы диафторированы. 6. Восточно-Юрьевское месторождение золота: гнейсы биотитовые с графитом и сульфидами (пирит, пирротин) чечелеевской свиты ингуло-ингулецкой серии, пегматоидные граниты, породы местами окварцованы. 7. Кировоградская зона ураноносных альбититов: мигматиты и гнейсы биотитовые с амфиболом, графитом и сульфидами (пирит) чечелеевской свиты ингуло-ингулецкой серии, гранитная лейкосома, породы диафторированы. 8. Криворожская сверхглубокая скважина: сланцы кварц-карбонат-графитовые с полевым шпатом, хлоритом, серицитом и послойными сульфидами (пирит, пирротин), гданцевская свита криворожской серии. 9. Западно-Ингулецкая полоса, Базаровский участок: гнейсы графит-биотитовые с сульфидами (пирит, пирротин) родионовской свиты. 10. Западно-Ингулецкая полоса, район Михайловского месторождения урана: то же.

Следовательно, несмотря на некоторые литологические различия пород, разную степень их метаморфизма, вплоть до гранитизации, а также наличие признаков наложенных процессов, включая скарнирование, потенциально золотоносное окварцевание и ураноносный щелочной метасоматоз, исходные породы несут изотопную «печать» принадлежности к одному (или близкому) стратиграфическому, возрастному, литологическому уровню. В соответствии со стратотипами (свитами) мы назвали этот литолого-стратиграфический уровень гданцевско-чечелеевским [13].

Условия формирования пород этого уровня наиболее детально рассмотрены для гданцевской свиты [6]. Показано также проявление на границе саксаганской и гданцевской свит изотопного скачка (сера), объясняемого всеми исследователями криворожской серии резким глобальным и региональным изменением условий седиментогенеза. В глобальном масштабе — изменение газового состава атмосферы до существенно кислородного, увеличение количества органики и широкое развитие сульфатредуцирующих бактерий. В региональном плане — сульфатредукция в полуизолированных и изолированных бассейнах лагунного типа с ограниченным доступом сульфатных вод, восстановительная обстановка осадкоотложения, обилие органики в илах. Сульфиды с изотопно тяжелой серой в этих условиях могли образоваться в результате биогенного восстановления

захороненных сульфатов на стадии диагенеза. Альтернативой биогенному восстановлению сульфатов может быть их метаморфогенное восстановление до сульфидов при высоких (>500° С) температурах, что отнюдь не противоречит исходно-осадочному их генезису.

Гданцевско-чечелеевский (или, с учетом рассматриваемой области — чечелеевский) литолого-стратиграфический (и возрастной) уровень соответствует толщам существенно биотитовых и биотит-графитовых гнейсов ингуло-ингулецкой серии на территории центральной части Украинского щита. Являясь устойчивым носителем сульфидной (пирит-пирротиновой) минерализации, этот уровень, в подтверждение выводов В.Н. Кобзаря [5], оценивается как весьма перспективный носитель и источник металлической нагрузки и, прежде всего, урана и золота.

Эволюция сульфидной системы. Изотопное сопоставление серы изученных участков (таблица 2) позволяет установить некоторые общие тенденции. Наиболее полное представление об изотопном составе серы метаморфогенных пирита и пирротина дает Хмелевской участок. Если к выборке добавить сульфиды (пирротин) слабо измененных гнейсов и мигматитов других участков, то общая картина практически не меняется. В частности, для исходного пирротина диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ (‰) по 15 образцам составляет от -0,1 до +17,1; при среднем значении +8,46. Т.е. изотопный состав серы близок к значениям $\delta^{34}\text{S}$, характерным для сульфидов общего литолого-стратиграфического уровня [13] и, вероятно, отражает таковой осадочного цикла. Судить о влиянии на изотопное фракционирование серы процессов ультраметаморфизма (гранитизации) трудно в силу недостаточности систематических наблюдений, однако имеющиеся анализы пирротина из мигматитов позволяют предположить, что это влияние не столь существенно: некоторая ее гомогенизация при незначительном облегчении средних значений $\delta^{34}\text{S}$.

Таблица 2. Изотопный состав серы сульфидов центральной части Украинского щита

№ п/п	№ скважины	Глубина, м	$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰			
			пирит	пирротин		арсенопирит
				магнитный	немагнитный	
Хмелевской участок						
1.	71–88	237,5 (1)	+7,4	+7,2	+8,7	
2.	71–88	562,5 (2)		+3,2	+0,4	
3.	71–88	571,0 (1)			+5,1	
4.	88–88	357,0 (2)		0; +2,2	+1,5	
5.	88–88	364,0 (1)	+3,5		+3,3	
		364,0 (2)	+3,0	+2,6		
6.	88–88	386,0 (1)		+1,1; +10,2		
7.	88–88	464,0 (1)		+8,7	+5,3	
		464,0 (2)	+1,8	+4,8	+2,1	
8.	88–88	479,0 (1)	+0,4	-0,1	0	
		479,0 (2)	+6,0			
9.	88–88	484,0 (1)	+11,1		+10,6	
		484,0 (2)	+6,4			
10.	88–88	497,5 (1)	+11,3	+11,7	+11,0	
		497,5 (2)	+9,7			
Липняжский участок						
11.	31–89	167,0 (1)			+3,2	
		167,0 (2)		+1,0; +5,0	+1,0	+2,6

№ п/п	№ скважины	Глубина, м	$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰			
			пирит	пирротин		арсенопирит
				магнитный	немагнитный	
12.	31–89	170,0 (2)	+1,4	+2,1		+3,9
13.	31–89	176,0 (2)		+5,7	+3,3	+4,2; +4,2
14.	31–89	290,0 (2)		+9,1		+2,2
Савранский участок						
15.	6354	239,0 (2)		+9,5	+6,2	
16.	6354	248,0 (2)	+4,2	+2,9	+3,2	
17.	6354	258,0 (2)	+4,2	+14,6	+3,2	
18.	6354	280,0	+5,3			
19.	6354	288,5	+4,2	+9,1		
20.	6354	289,0	+3,3	+14,8		
21.	6354	338,3	+4,5	+8,7		
22.	6355	166,5	+3,4...+3,7			
Дубиновский участок						
23.	6305	61,0		+4,2		
24.	6305	100,0		+17,1		
25.	6305	125,0		+4,0		
26.	6305	182,0	+3,1			
27.	6305	216,0 (2)	+4,2	+7,8	+3,5	
28.	6305	230,0	+2,0	+9,7		

Примечание. Хмелевской участок: 1, 6. Кристаллосланцы (микрогнейсы) биотит-графитовые с сульфидами (пирит, халькопирротин) 3, 4, 9, 10. То же, окварцованные с метакристаллами пирита, пирротин и халькопиритом. 2, 5, 7, 8. То же, с зонками окварцевания и брекчирования на кварцевом цементе, с кристаллическим и друзовидным пиритом (2), прожилково-вкрапленным пирротин (2) и халькопиритом на фоне мелких послонных прожилково-вкрапленных выделений этих минералов (1). Липняжский участок: 11. Скарноид андродит-эпидот-амфиболовый с гнездами магнетита, пирротина (1) и халькопирита в амфиболитах; зона окварцевания: жильный кварц + магнетит, арсенопирит и пирит (метакристаллы), пирротин (2), халькопирит, сфалерит. 12–14. Амфиболиты окварцованные с вкрапленностью и гнездами магнетита и сульфидов и зонками кварц-арсенопирит-пиритового (метакристаллы) с пирротин и халькопиритом состава. Савранский участок: 15–22. Мигматиты биотитовые с графитом микроклинизированные (до кварц-микроклиновых метасоматитов), с зонками окварцевания + вкрапленность, гнезда и прожилки пирита и пирротина в ассоциации с хлоритом, реже гидрослюдами и гематитом. Дубиновский участок: 23, 25. Амфибол-магнетит-гранатовый скарноид с вкрапленностью, гнездами, прожилками сульфидов (пирит, пирротин). 26, 27. То же, окварцованный, с эпидотом и гнездово-вкрапленными пиритом, пирротин, халькопиритом. 24. Плаггиомигматит биотит-гранатовый окварцованный (+ гидрослюда) с прожилками пирита. 28. Гнейс биотит-графитовый с гранатом и сульфидами (пирротин, пирит).

Значительное изменение соотношения изотопов серы в сульфидах связано со смелой прогрессивного метаморфизма регрессивными условиями. Первым процессом, зафиксировавшим такие условия и способствовавшим переотложению сульфидов, можно считать процесс скарнирования. Так, пирротины скарноидов Липняжского и Дубиновского участков обнаруживают близкие значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) и в узком диапазоне: +3,2...+5,0; в среднем по 4 образцам +4,10. При этом в зонах окварцевания Дубиновского участка пирротин и пирит по сере лишь немногим легче, соответственно +3,1...+4,1 и +3,5.

В целом же сульфиды постскарновых кварц-сульфидных ассоциаций (как и скарноидов) характеризуются более узким диапазоном изотопного соотношения серы, асимметричным относительно серы исходных сульфидов, со смещением значений $\delta^{34}\text{S}$ в

пользу изотопа ^{32}S . Для пирита $\delta^{34}\text{S}$ (‰) составляет +1,4...+9,7 со средним +5,14 по 14 образцам; для пирротина +2,1...+9,5 со средним +4,49 по 12 образцам. Особняком находится арсенопирит с близкими значениями $\delta^{34}\text{S}$: от +2,2 до +4,2 при среднем по 5 образцам +3,42.

Наблюдаемое облегчение изотопного состава исходно-осадочной серы изученных участков может быть связано как с увеличением окислительного потенциала минералообразующих растворов в ходе позднего метасоматоза, так и с добавкой в этот период глубинной серы.

Сравнение рассмотренных сульфидных систем с сульфидами Восточно-Юрьевского месторождения золота, расположенного в мигматизированных биотит-графитовых гнейсах ингуло-ингулецкой серии того же возраста (Кировоградская зона) и отнесенного к золотокварцевому малосульфидному типу [11], демонстрирует сходство минерографических и изотопно-геохимических их особенностей. В частности, для пирита Юрьевки диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ (‰) почти не отличается: -0,4...+9,8; среднее по 19 образцам +4,0; для пирротина по 3 образцам он равен +6,1...+6,2. Существенное отличие фиксируется только для арсенопирита: +6,8...+9,8; среднее по 6 образцам +7,8.

Гидротермально-метасоматическую природу золотосодержащих кварц-сульфидных зон подтверждают результаты термобарогеохимических исследований [7]. Процесс формирования этих зон на всех четырех участках протекал в близких условиях: в диапазоне температур 455–120° С на фоне падения давления в системе (0,8...0,3)·10⁸ Мпа. Для Восточно-Юрьевского месторождения температурный диапазон аналогичен: 450–100° С [11]. Наиболее реальная температура отложения кварца, вероятно, во всех случаях соответствует более узкому интервалу: 420–260° С.

Изотопное сравнение S магнитных и немагнитных пирротинов. Характерной особенностью изученных пирротинов является их переменная магнитность. Магнитному пирротину, как известно [2], присуща избыточность S по отношению к Fe, в немагнитном пирротине соотношение S и Fe приближается к стехиометрическому. Магнитная и немагнитная (электромагнитная) фракции присутствуют в составе пирротина всех участков и генераций. На Хмелевском участке, который отличается от остальных относительно невысокой интенсивностью эпигенетических процессов, пирротины обеих групп (магнитные и немагнитные) обнаруживают изотопное сходство (таблица 3): $\delta^{34}\text{S}$ (‰) составляет соответственно -0,1...+11,7 при среднем по 11 обр. +4,7; 0...+11,0 при среднем по 10 обр. +4,8. В пирротинах других участков изотопное соотношение серы в магнитных и немагнитных разновидностях отличается: в последних оно существенно смещено в пользу легкого изотопа S³². Для пирротинов Липняжского участка сера магнитных разновидностей тяжелее серы немагнитных в среднем в 1,8 раза; для пирротинов Савранского и Дубиновского участков — в 2,4 и 2,5 раз соответственно.

Таблица 3. Изотопный состав серы магнитных и немагнитных пирротинов центральной части Украинского щита

Участок	$\delta^{34}\text{S}$ пирротина, ‰					
	магнитная фракция			немагнитная фракция		
	n	вариации	среднее	n	вариации	среднее
Хмелевской	11	-0,1...+11,7	+4,7	10	0...+11,0	+4,8
Липняжский	5	+1,0...+9,1	+4,6	3	+1,0...+3,3	+2,5
Савранский	6	+2,9...+14,8	+9,9	3	+2,9...+6,2	+4,1
Дубиновский	5	+4,0...+17,1	+8,6	1	—	+3,5
По фракциям	27	-0,1...+17,1	+6,6	17	0...+11,0	+4,2
Среднее	44		-0,1...+17,1			+5,6

С учетом сказанного выше можно предположить причинную связь изотопных различий именно с принадлежностью пирротинов Хмелевского участка преимущественно к метаморфогенным парагенезисам, а пирротинов остальных трех участков в основном к гидротермально-метасоматическим ассоциациям, т.е. с различием температурных условий их формирования. Коротко рассмотрим генетические особенности сульфидной системы в высокотемпературных и низкотемпературных условиях.

Высокотемпературный пирротин. Метаморфогенная ассоциация включает в себя пирит (мельниковит) — пирротин (чаще халькопирротин немагнитный и магнитный в примерно равных количественных соотношениях); присутствуют также графит и магнетит. Минераграфические наблюдения свидетельствуют о замещении марказита пирротинном, а также (в некоторых образцах) о близком к равновесному соотношении пирита и пирротина; последнее подтверждается данными изотопного состава серы этих минералов. Равновесие в системе пирит-пирротин, судя по значениям $\Delta\delta^{34}\text{S}$ (при всей проблематичности определений температуры по этому сульфидному термометру), и исходя из работы [16], устанавливается при температуре 550–850° С, что соответствует температурным условиям амфиболитовой фации метаморфизма (650–800° С [3, 14]) с учетом проявления в изученных образцах процессов гранитизации и диафореза, повышающих и снижающих температуру соответственно.

Замещение пирита (мельниковита) пирротинном, судя по диаграмме [9], должно сопровождаться выделением серы, которая при избытке железа, как в нашем случае, соединяясь с ним, образует пирротин, неравновесный с пиритом. В пирротине же, находящемся в равновесии с пиритом, как известно [2], по мере увеличения температуры возрастает дефицит железа (и количество серы), тогда как состав пирита остается неизменным. Такой пирротин может менять свой состав от стехиометрического (немагнитного троилита) до пирротина со структурными дефектами и нарушенным соотношением Fe — S, обладающего магнитными дефектами. Таким образом, действуют оба механизма, и количественное соотношение магнитной и немагнитной модификаций пирротина сохраняется примерно постоянным.

Таблица 4. Равновесные (или близкие к равновесным) соотношения пирита и пирротина

№ скв.	Глуб., м	Порода	Пирит	Пирротин		$\Delta\delta^{34}\text{S}$ (Т, °С)
				магнитн.	немагн.	
			$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$			
71–88	237,5	Кристаллосланец с графитом (1)	+7,4	+7,2		0,2 (850)
88–88	364,0	То же мигматизирован. с графитом (1)	+3,5		+3,3	0,2 (850)
88–88	364,0	Брекчия: кварц и сульфиды (2)	+3,0	+2,6		0,4 (650)
88–88	479,0	Кристаллосланец с графитом (1)	+0,4	-0,1	0	0,5 и 0,4 (650–550)
88–88	484,0	Кристаллосланец с графитом (1)	+11,1		+10,6	0,5 (550)
88–88	497,5	Кристаллосланец с графитом (1)	+11,3		+11,0	0,3 (750)
31–89	167,0	Скарноид окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+2,6*	+1,0	+1,0	1,6 и 1,6 (170–180)
31–89	176,0	Амфиболит окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2*		+3,3	0,9 (320)
6354	248,0	Мигматит окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2	+2,9	+3,2	1,3 и 1,0 (300–220)
6354	258,0	Мигматит окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2		+2,9	1,3 (220)
6305	216,0	Скарноид окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2		+3,5	0,7 (390)

Примечание. В скобках указаны ассоциации: 1 пирит-пирротин-графит в гнейсах и кристаллосланцах; 2 пирит (арсенопирит*)-пирротин-магнетит в кристаллосланцах, мигматитах, амфиболитах.

Низкотемпературный пирротин. Гидротермально-метасоматические ассоциации (скарноидная магнетит-сульфидная, и кварц-сульфидная с магнетитом) содержат кристаллический пирит (и/или арсенопирит), пирротин (немагнитный и магнитный) + халькопирит, иногда сфалерит. Эти ассоциации, являясь переотложенными, могут давать как равновесные (или близкие к равновесным) соотношения пирита (арсенопирита) и пирротина, так и неравновесные. Равновесие в паре пирит-пирротин, исходя из тех же исследований [16], наступает при температуре 170–390° С (таблица 4), что соответствует результатам термобарогеохимических определений для тех же участков и, зачастую, тех же образцов (120–455° С) [7], с учетом более широкого диапазона измеренной температуры гомогенизации отдельных флюидных включений.

По некоторым данным [2], при температуре до 360° С пирротин обретает состав, описываемый формулой Fe_7S_8 , т.е. содержит минимум железа и максимум серы и обладает магнитными свойствами. Одновременно в равновесной системе пирит-пирротин условия относительно низких температур благоприятны для формирования пирротинов со стехиометрическим составом (типа троилита). При этом, кажется логичным количественный рост последних при уменьшении доли моноклинного пирротина. В целом подтверждается гипотеза об устойчивости низкотемпературных парагенезисов немагнитного троилита и магнитного моноклинного пирротина [8].

Отсутствие существенной разницы в изотопном составе серы магнитного и немагнитного пирротина в высокотемпературных условиях, скорее всего, свидетельствует о маловероятном изотопном фракционировании серы между этими модификациями минерала, по крайней мере, в таких условиях. Существенное же смещение значений $\delta^{34}S$ от моноклинных (магнитных) разностей пирротинов к упорядоченным троилитовым (немагнитным) в низкотемпературной гидротермально-метасоматической системе, по-видимому, указывает на повышение в ней фугитивности кислорода [13], т.е. на изменение условий минералообразования от восстановительных к окислительным, во всяком случае, на начальных ступенях широко проявленного окварцевания. Сложный же характер взаимосвязи разновидностей пирротина позволяет говорить скорее не о локальном характере этих изменений, а об инверсии как о явлении, характерном для углеродистых метаморфизованных осадочных пород [4], в том числе и для раннего протерозоя Украинского щита [12], по времени совпадающем с окварцеванием.

Выводы. 1. Изученные участки характеризуются развитием сульфидов, принадлежащих двум разновозрастным группам минеральных парагенетических ассоциаций: метаморфогенной — пирит, пирротин (халькопирротин) + графит, магнетит с температурой формирования 550–850° С, что соответствует амфиболитовой фации, и гидротермально-метасоматической — пирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит, сфалерит + магнетит с температурой 120–455° С.

2. Вариации $\delta^{13}C$ графита (-22,6...-32,7‰) и $\delta^{34}S$ сульфидов (-2,8...+20,3‰) в пределах различных участков Кировоградского мегаблока, в строении которых принимают участие исходные биотит-графитовые гнейсы ингуло-ингулетской серии раннего протерозоя или ее аналоги, несмотря на литологические различия пород, степень их метаморфизма и наложенные процессы, весьма выдержаны. Это подтверждает наличие здесь некоего (чечелеевского) литолого-стратиграфического (и возрастного) уровня, который, являясь устойчивым носителем сульфидной минерализации, оценивается как перспективный носитель и источник металлической нагрузки, прежде всего, урана и золота.

3. Становление исходной сульфидной системы связано с наиболее интенсивным фракционированием серы в условиях седиментогенеза с вероятным сохранением изотопных ее соотношений при региональном метаморфизме. Гранитизация, возможно, способствовала некоторой гомогенизации серы при незначительном облегчении средних значений $\delta^{34}S$.

4. Сульфиды кварц-сульфидных ассоциаций (как и предшествующих им скарноидов) характеризуются более узким диапазоном изотопного соотношения серы, ассиметричным относительно серы исходных сульфидов, со смещением значений $\delta^{34}S$

в пользу изотопа ^{32}S . Наблюдаемое облегчение изотопного состава исходно-осадочной серы изученных участков может быть связано как с увеличением окислительного потенциала минералообразующих растворов в ходе позднего метасоматоза, так и с добавкой в этот период глубинной серы.

5. Характерной особенностью изученных пирротинов является их переменная магнитность. Сравнение изотопного состава серы магнитных и немагнитных разновидностей демонстрирует их сходство для метаморфогенных парагенезисов ($\delta^{34}\text{S} +4,7$ и $+4,8\%$ соответственно) и существенное различие для гидротермально-метасоматических ассоциаций: значения $\delta^{34}\text{S}$ немагнитных пирротинов в 1,8–2,5 раза меньше таковых немагнитных разновидностей. Выявленная закономерность, возможно, связана с инверсией условий минералообразования от восстановительных к окислительным на постгранитизационном этапе.

1. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б. Киев: Наук. Думка, 1995. — 396 с.
2. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. Т.5. — Москва: Мир, 1966. — 406 с.
3. Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Ревердатто В.В. и др. Фации метаморфизма. — Москва: Наука, 1970. — 322 с.
4. Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Методика изучения рудоносных структур в терригенных толщах. Москва: Недра, 1988. — 254 с.
5. Кобзарь В.Н. Нижнепротерозойское осадконакопление и вопросы металлогении центральной части Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1981. — 104 с.
6. Коржнев М.Н., Фомин Ю.А. Эволюция условий накопления пород криворожской серии по геохимическим и изотопным данным // Геол. журн. — 1992. — №3. — С. 93–99.
7. Лазаренко Е.Е., Блажко В.И., Фомин Ю.А. Термобарогеохимическая характеристика некоторых золотоносных участков центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. — 2008. — № 8. — С. 102–108.
8. Махоркина Т.И., Пляшкевич А.А. О находке природной ассоциации троилит-моноклинный пирротин // Минерал. журн. — 1986. — 8. — №4. — С. 79–81.
9. Рай Р. Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд. // В кн. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. Москва: Мир. — 1977. — С. 175–212.
10. Рябоконт С.М. Сульфидные минералы Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1983. — 192 с.
11. Фомин Ю.А. Восточно-Юрьевское месторождение золота // Минерал. журн. — 1999. — 21. — №4. — С. 32–44.
12. Фомин Ю.А. Золото и уран Кировоградской тектоно-метасоматической зоны // Доп. НАН України. — 2005. — №11. — С. 113–119.
13. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. — 2008. — № 7. — С. 123–129.
14. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Сульфидная система раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. — 2008. — № 9. — С. 115–120.
15. Щербак И.Б. Петрология Украинского щита. — Львов: ЗУКЦ, 2005. — 366 с.
16. Kajiwara Y and Krouse H.R. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems // Canadian Journal of Earth Sciences. — V.8 (11). — 1971. — P. 1397–1408.

Фомін Ю. О., Деміхов Ю. М. СУЛЬФІДНА СИСТЕМА У РАНЬОПРОТЕРОЗОЙСЬКИХ ПОРОДАХ ЧЕЧЕЛЕЇВСЬКОГО ЛІТОЛОГО-СТРАТИГРАФІЧНОГО РІВНЯ КІРОВОГРАДСЬКОГО МЕГАБЛОКУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

На основі мінералогічних, ізотопних і термобарогеохімічних досліджень простежено еволюцію сульфідної системи від вихідних метаморфогенних до гідротермально-метасоматичних асоціацій. В межах цієї еволюції проведено порівняння ізотопного складу сірки магнітних та немагнітних піротинів.

Fomin Y., Demikhov Y. SULFIDE SYSTEM IN THE EARLY PROTEROZOIC ROCKS OF THE CHECHELEEVSK LITHOLOGIC-STRATIGRAPHIC LEVEL OF KIROVOGRAD MEGABLOCK (UKRAINIAN SHIELD)

On the base of mineralogical, isotopic and thermobarogeochemical investigations the evolution of sulfide system from host metamorphic to hydrothermal-metasomatic associations was traced. At the frames of this evolution the comparison of isotopic composition of magnetic and nonmagnetic pyrrhotite sulfur was carried out.