

**Ю. А. Фомин, Ю.Н. Демихов**

*Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины*

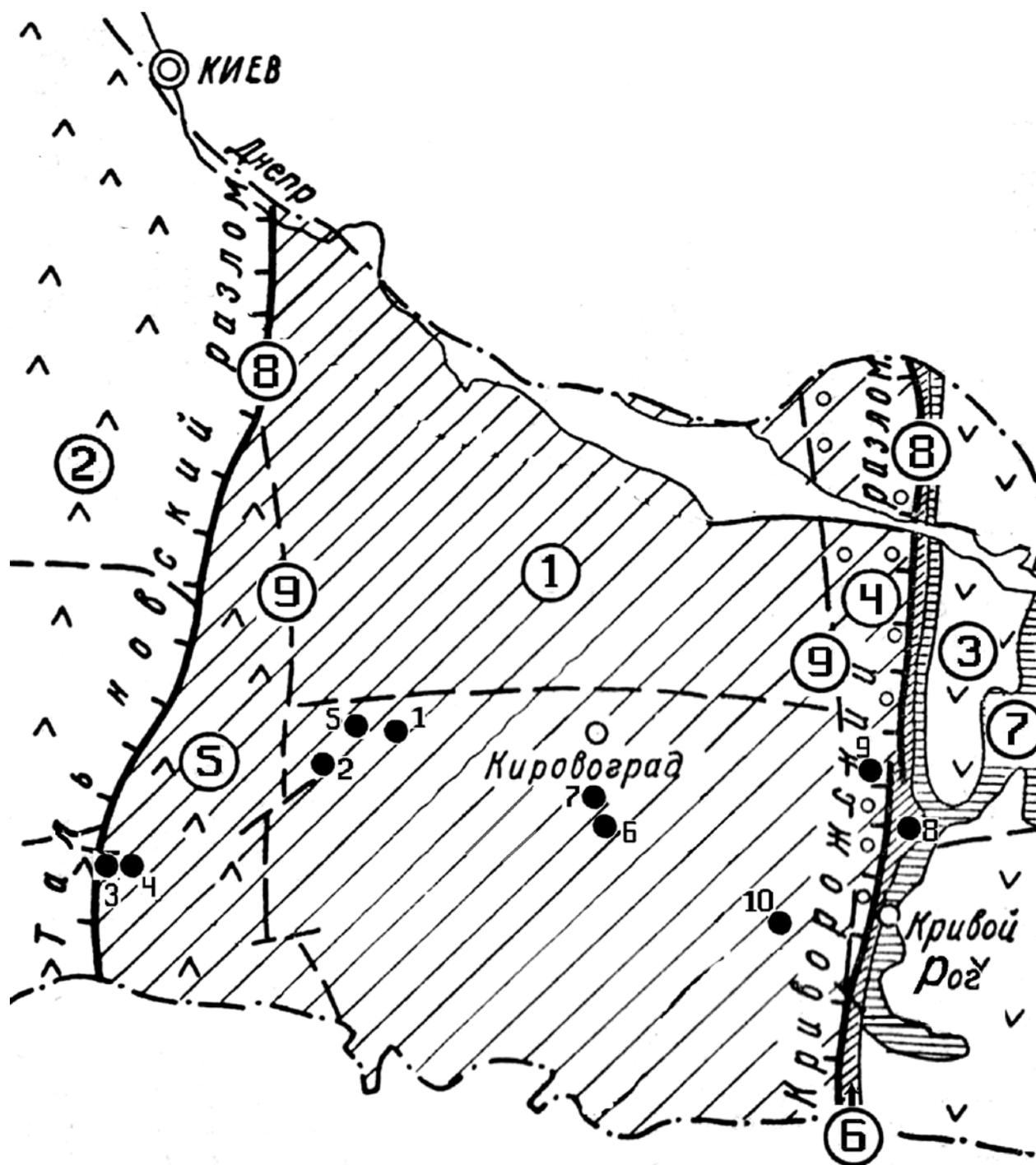
## **СУЛЬФИДНАЯ СИСТЕМА В РАННЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ПОРОДАХ ЧЕЧЕЛЕЕВСКОГО ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКОГО УРОВНЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)**

*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 Хмелевского, 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 (рисунки, 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 к междусобой. 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  $^{34}\text{S}$ . При этом, 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  $\text{C}^{13}$ , а также серы в пользу легкого изотопа  $\text{S}^{32}$  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-чечелевский (или, с учетом рассматриваемой области — чечелевский) 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 Хмелевский 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 его 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 |             |
| Хмелевский 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 (микронефсы) 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. Плагиомигматит 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 сменой 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 скарноидов) характеризуются более узким диапазоном изотопного соотношения серы, асимметричным относительно серы исходных сульфидов, со смещением значений  $\delta^{34}\text{S}$  в пользу изотопа  $^{32}\text{S}$ .

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 глибинной 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 изотопно-геохимических 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 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)·10<sup>8</sup> 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 S<sup>32</sup>. 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 себя пирит (мельниковит) — пирротин (чаще халькопирротин немагнитный и магнитный в примерно равных количественных соотношениях); присутствуют также графит и магнетит. Минерографические 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), 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 |         | $\Delta\delta^{34}\text{S}$<br>(T, °C) |
|--------|----------|---|---------------------------------|----------|---------|--|
|        |          |   |                                 | 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) + халь-

копирит, 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 внефугитивности кислорода [13], т.е. на изменение условий минералообразования от восстановительных до окислительных, 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-ингулецкой серии раннего протерозоя или ее аналоги, несмотря на литологические различия пород, степень их метаморфизма и наложенные процессы, весьма выдержаны. Это подтверждает наличие здесь некоего (чечелевского) 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 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, асимметричным отношением 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 демон-

стрируєтихсходстводляметаморфогеннихпарагенезисов( $\delta^{34}\text{S}+4,7$ и $+4,8\%$ соответствен-но)исущественноеразличиедлягидротермально-метасоматическихассоциаций:значения $\delta^{34}\text{S}$  немагнитных пирротинов в 1,8–2,5 раза меньше таковых магнитных разновидностей. Выявленнаязакономерность,возможно,связанасинверсиейусловийминералообразованияотвосстановительныхк 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. Породообразующие 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., Блажек 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. Щербаков 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 ЧЕЧЕЛІВСЬКОГО 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 SHECHELEEVSK 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.*