

Ю. А. Фомин, Ю. Н. Демихов

Сульфидная система раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита

(Представлено академиком НАН Украины Е. А. Кулишом)

The mineralographic and isotopic (S) sulfide peculiarities of some gold-bearing districts in the Central Part of the Ukrainian Shield are viewed. Epigenetic sulfides (pyrite, pyrrhotite, arsenopyrite) in comparison with pyrite and pyrrhotite of host rocks (Bugskaya series) mark homogeneous sulfur and a displacement of $\delta^{34}\text{S}$ significances to isotope ^{32}S . Besides increasing the oxidation potential of mineral-forming fluids at the late metasomatism, an addition of deep sulfur at that time was possible.

Характеризуя ряд потенциально золотоносных участков пограничной полосы Кировоградского и Белоцерковского геоблоков (Хмелевской, Липняжский, Савранский и Дубиновский), на основе изотопных исследований мы показали их принадлежность к общему литолого-стратиграфическому уровню в составе бугской серии нижнепротерозойского возраста [1]. На этом уровне обязательно присутствуют кристаллосланцы и гнейсы, обогащенные графитом и сульфидами. Породы метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации [2], часто гранитизированы и несут следы наложенных процессов в виде скарнирования, микроклинизации и последующего окварцевания с перераспределением сульфидов. В работе отражены результаты минералого-геохимического изучения сульфидной системы этих участков, в частности рассмотрены наиболее характерные для сульфидов минераграфические и изотопные (сера) особенности (табл. 1).

Хмелевской участок. Для участка, прежде всего, весьма характерно проявление сульфидов пары пирит-пирротин, принадлежащих к двум разновозрастным и генетически различным минеральным парагенетическим ассоциациям (группам ассоциаций).

Пирит и пирротин ранних парагенезисов, нередко в ассоциации с магнетитом и графитом, образуют тонкую вкрапленность и послойные цепочки в гнейсах и кристаллических сланцах, субсогласные с разгнейсованием (сланцеватостью) пород, причем 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. С учетом состава вмещающих пород, а также высокотемпературных условий формирования пары пирит-пирротин, 500 °С и выше [1], эти парагенезисы следует отнести к метаморфогенным, большая часть пирротина в таких условиях “возникла за счет пирита, хотя нельзя исключать и первичного происхождения” какой-то его части [3].

Поздний парагенезис этой же пары сульфидов связан с зонами окварцевания, крайне неравномерного и отчетливо послеметаморфического, 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

Таблица 1. Изотопный состав серы сульфидов потенциально золотоносных участков центральной части Украинского щита

Номер п/п	Скв./год	Глубина, м	Содержание Au, г/т	$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰		
				пирит	пирротин	арсенопирит
Хмелевской участок						
1	71/88	237,5	0,003	+7,4 (1)	+7,2... + 8,7* (1)	
2	То же	562,5	0,03	—	+3,2 (2)	
3	“	571	< 0,003	—	+5,1* (2)	
4	88/88	357	0,01	—	+2,2 (2)	
5	То же	364	< 0,003	+3,5 (1); +3,0 (2)	+3,3* (1); +2,6 (2)	
6	“	386	< 0,003		+10,2 (1)	
7	“	464	< 0,003	+1,8 (2)	+5,3*... + 8,7 (1); +2,1* (2)	
8	“	479	< 0,003	+0,4 (1); +6,0 (2)	-0,1...0* (1)	
9	“	484	—	+11,1 (1); +6,4(2)	+10,6* (1)	
10	“	497,5	< 0,003	+11,3 (1); +9,7 (2)	+11,0*... + 11,7 (1)	
Липняжский участок						
11	31/89	167	—	—	+3,2* (1); +5,0 (2)	+2,6
12	То же	170	0,1–0,3	+1,4 (2)	+2,1 (2)	+3,9
13	“	176	0,1	—	+5,7 (2)	+4,2; +4,2
14	“	290	< 0,003	—	+9,1 (2)	+2,2
Савранский участок						
15	6354	239,0	—	—	+6,2*... + 9,5	
16	То же	248,0	0,03–0,1	+4,2	+3,2*	
17	“	258,0	< 0,003	+4,2	+2,9*	
18	“	280,0	—	+5,3	—	
19	“	288,5	0,01	+4,2	—	
20	“	289,0	0,01	+3,3	+14,8	
21	“	338,3	< 0,003	+4,5	+8,7	
22	6355	166,5	0,1–0,2	+3,4... + 3,7		
Дубиновский участок						
23	6305	61,0	0,003–0,01	—	+4,2	
24	То же	100,0	< 0,003	—	+17,1	
25	“	125,0	< 0,003	—	+4,0	
26	“	182,0	< 0,003	+3,1	—	
27	“	216,0	< 0,003	+4,2	+3,5*	
28	“	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-микроклиновы 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). Образцы пирротина, помеченные звездочкой, отнесены к немагнитным (в основном электромагнитная фракция); остальные — к магнитным (магнитная фракция).

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.

Определение изотопного состава серы обоих сульфидов демонстрирует безусловное сходство. Значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) соответственно пирита (от +0,4 до +11,3, по 10 пробам) и пирротина (от -0,1 до +11,7, по 16 пробам) варьируют в одинаковых пределах. Похожие результаты обнаруживает также изотопное сравнение этих сульфидов, принадлежащих к описанным выше генерациям. Ранняя генерация пирита (пирит-1, см. табл. 1), судя по 5 пробам, в среднем составляет +6,74‰, при тех же пределах вариаций (+0,4... + 11,3).

Поздний пирит (пирит-2), по 5 пробам, характеризуется более узким диапазоном изотопного состава серы: $\delta^{34}\text{S}$ (‰) +1,8... + 9,7; среднее +5,38. Для пирротина-1 (халькопирротина) среднее соотношение изотопов серы, по 11 пробам, равно +6,96‰, также при аналогичных пределах вариаций (-0,1... + 11,7). Пирротину-2, как и пириту-2, присуща более гомогенная и облегченная сера (по 5 пробам): +2,1... + 5,1; среднее +3,04.

Нахождение корреляции значений $\delta^{34}\text{S}$ (‰) пирита и пирротина с содержанием Au (г/т) в породах затруднено в силу небольшого количества значимых (по золоту) проб. Тем не менее, именно в трех пробах с содержанием Au (0,01–0,03 г/т) сульфидам присуща гомогенная и сдвинутая в сторону облегчения (+2,2... + 3,2‰) сера, тем самым тенденция, обозначенная выше при изотопном сравнении разновозрастных генераций пирита и пирротина, подтверждается.

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 минерализации с содержанием Au до 0,1–0,3 г/т (обр. 12, 13). 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 состава с магнетитом, пирротинном и халькопиритом (обр. 11). 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 нашим минераграфическим исследованиям, представляется следующей: кварц-магнетит; кварц-пирит-арсенопирит; пирротин-халькопирит-сфалерит. Обнаруженная 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 + пирротин, позволяет уверенно рассматривать приведенные группы минералов в качестве парагенетических ассоциаций.

Значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов составляют, ‰: пирита +1,4 (1 проба); пирротина +2,1... + 9,1; среднее по 5 пробам +5,02; арсенопирита +2,2... + 4,2; среднее по 5 пробам +3,42.

По времени и условиям выделения минералы, за исключением пирротина-1 в скарноидах (обр.11), по-видимому, соответствуют второй (поздней) ассоциации Хмелевского участка, что подтверждается и изотопным соотношением серы пирротина, аналогичным вариациям $\delta^{34}\text{S}$ хмелевского пирротина-2. Причем, пирротин-2 с наиболее тяжелой серой относится к безрудному образцу (14), взятому за пределами оконтуренного штокверкового тела.

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. Золотоносная кварц-сульфидная минерализация встречается в разных частях перехода, хотя наиболее высокое содержание золота (до 0,1–0,2 г/т, см. табл. 1) отмечено в зоне окварцевания мигматитов без микроклинизации (обр. 22). Окварцеванию предшествовал катаклиз пород, лучше проявленный по периферии зоны (обр. 15, 21).

Из сульфидов наиболее характерен пирит, образующий метакристаллы правильной формы, гнезда и прожилки. В участках ослабления окварцевания кристаллический пирит почти всегда находится в окружении тонкозернистой пиритовой “сыпи”, с которой он, по-видимому, связан процессом “собирания”. В относительно крупных (0,7–2,0 мм) кристаллах пирита установлены включения мелкокристаллического арсенопирита (обр. 16), 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 (обр. 16, 19, 22), очень характерна для руд “клинцовского” типа [4]. Иногда в кварц-пиритовых участках присутствуют деформированные зерна графита и магнетита (обр. 17).

Пирротин и халькопирит в участках окварцевания не только индивидуализированы, но и нередко пространственно разобщены, при этом отмечается корродирование ими кристаллов пирита, что полностью подтверждает парагенную последовательность минералообразования, установленную для Липняжского участка. Вместе с тем в образцах с относительно слабым окварцеванием сохраняется пирротин вне связи с кварцем (обр. 15) или в составе пиритовой “сыпи” (обр. 20, 21). Значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) позволяют отнести пирит (+3,3...+5,3; среднее +4,10) и два образца пирротина (обр. 16, 17; +2,9 и +3,2) к поздней ассоциации. Пирротин остальных образцов (обр. 15, 20, 21) с утяжеленной серой (+6,2...+14,8), скорее всего является реликтовым и относится к ранней ассоциации.

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. Значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) этих минералов дают весьма значительный разброс: от +2,0 для пирита (1 проба) до +9,7...+17,1 для пирротина (2 пробы). 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 и элементы переотложения, например, форми-

рование прожилок и крупнозернистых розетковидных обособлений (обр. 27). Т. е. в данном случае можно говорить о принадлежности минералов в скарноидах и кварцевых зонах к разным парагенезисам.

По изотопному составу серы эти сульфиды близки между собой, при высокой степени изотопной ее гомогенности: пирит $+3,1 \dots + 4,2$; среднее по 2 пробам $+3,65$; пирротин $+3,5 \dots + 4,2$; среднее по 3 пробам $+3,90$.

Изотопное сопоставление серы изученных участков позволяет установить некоторые общие тенденции. Наиболее полное представление об изотопном составе серы метаморфогенных пирита и пирротина дает Хмелевской участок [1]. Если к выборке добавить сульфиды (пирротин) слабоизмененных 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 [1] и, вероятно, отражает таковой осадочного цикла. Судить о влиянии на изотопное фракционирование серы ультраметаморфизма (гранитизации) трудно в силу недостаточности систематических наблюдений, однако имеющиеся анализы пирротина из мигматитов позволяют предположить, что это влияние было не столь существенно.

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, пирротин скарноидов Липняжского и Дубиновского участков обнаруживают близкие значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) и в узком диапазоне: $+3,2 \dots + 5,0$; среднее по 4 образцам $+4,10$. При этом в зонах окварцевания Дубиновского участка пирротин и пирит по сере лишь немногим легче, соответственно $+3,1 \dots + 4,1$ (2 пробы) и $+3,5$ (1 проба).

В целом же сульфиды постскарновых кварц-сульфидных ассоциаций (как и скарноидов) характеризуются более узким диапазоном изотопного соотношения серы, ассиметричным относительно серы исходных сульфидов, со смещением значений $\delta^{34}\text{S}$ в пользу изотопа ^{32}S . Для пирита $\delta^{34}\text{S}$ составляет, ‰: $+1,4 \dots + 9,7$; среднее по 14 образцам $+5,14$; для пирротина $+2,1 \dots + 9,5$; среднее по 12 образцам $+4,49$. Особняком находится арсенопирит с близкими значениями $\delta^{34}\text{S}$, ‰: от $+2,2$ до $+4,2$, среднее 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 месторождением золота, расположенного в мигматизированных биотит-графитовых гнейсах ингуло-ингулецкой серии того же возраста (Кировоградская зона) и отнесенного к золото-кварцевому малосульфидному типу [4], демонстрирует сходство минераграфических и изотопно-геохимических их особенностей. В частности, для пирита Юрьевки диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ (‰) почти не отличается: $-0,4 \dots + 9,8$; среднее по 19 образцам $+4,0$; для пирротина, по 3 образцам, он равен $+6,1 \dots + 6,2$. Существенное отличие фиксируется только для арсенопирита: $+6,8 \dots + 9,8$; 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 тем-

ператур от 455 до 120 °С на фоне падения давления в системе — $(0,8-0,3) \cdot 10^8$ Мпа. Для Восточно-Юрьевского месторождения температурный диапазон аналогичен: 450–100 °С [2]. Наиболее реальная температура отложения кварца, вероятно, во всех случаях соответствует более узкому интервалу: 420–260 °С.

Характерной особенностью изученных пирротинов является их переменная магнитность. Магнитному пирротину, как известно [3], присуща избыточность S по отношению к Fe, в немагнитном — соотношение S и Fe приближается к стехиометрическому. На Хмелевском участке пирротины обеих групп обнаруживают изотопное сходство: $\delta^{34}\text{S}$ составляет соответственно, ‰: $-0,1 \dots +11,7$; среднее по 8 образцам $+5,71$; $0 \dots +11,0$; среднее по 8 образцам $+5,76$. На других участках изотопное соотношение серы в пирротине смещено: в магнитных разновидностях в пользу S^{34} , в немагнитных — в пользу S^{32} : Липняжский участок соответственно $+2,1 \dots +9,1$ (4 пробы); среднее $+5,48$ и $+3,2$ (1 проба); Савранский участок $+8,7 \dots +14,8$ (3 пробы); среднее $+11,0$ и $+2,9 \dots +6,2$ (3 пробы); среднее $+4,10$; Дубиновский участок $+4,0 \dots +17,1$ (4 пробы); среднее $+8,75$ и $+3,5$ (1 проба). Следует отметить присутствие магнитной и немагнитной фракций в составе пирротина всех генераций, хотя Хмелевской участок отличается от остальных относительно невысокой интенсивностью эпигенетических процессов. Трансформация магнитного пирротина в немагнитный, сопровождаемая выносом тяжелого изотопа серы и увеличением доли легкого, свидетельствует об изменении условий минералообразования от восстановительных к окислительным. 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 [5], в том числе и для раннего протерозоя Украинского щита [6], по времени совпадающем с окварцеванием.

1. Фомин Ю. А., Демидов Ю. Н. Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. – 2008. – № 7. – С. 123–129.
2. Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Ревердатто В. В. и др. Фации метаморфизма. – Москва: Наука, 1970. – 322 с.
3. Дир У. А., Хади Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. – Москва: Мир, 1966. – 406 с.
4. Фомин Ю. А. Восточно-Юрьевское месторождение золота // Минерал. журн. – 1999. – 21, № 4. – С. 32–44.
5. Иванкин П. Ф., Назарова Н. И. Методика изучения рудоносных структур в терригенных толщах. – Москва: Недра, 1988. – 254 с.
6. Фомин Ю. А. Золото и уран Кировоградской тектоно-метасоматической зоны // Доп. НАН України. – 2005. – № 11. – С. 113–119.
7. Лазаренко Е. Е., Блажко В. И., Фомин Ю. А. Термобарогеохимическая характеристика некоторых золотоносных участков центральной части Украинского щита // Там само. – 2008. – № 8. – С. 102–108.

*Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины и МЧС Украины, Киев*

Поступило в редакцию 11.02.2008