

5. Успенский Е. П. Тектоническая природа зеленокаменных поясов раннего докембрия // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. – 2000. – № 4. – С. 3–13.
6. Воеводин В. Н. Эволюционный ряд золоторудных формаций в докембрийских зеленокаменных структурах Украинского щита // Доп. НАН України. – 1999. – № 6. – С. 125–129.
7. Михайлов В. А. Металлогения золота докембрийских зеленокаменных структур. – Київ: ВПЦ “Київ. нац. ун-т”, 2002. – 319 с.
8. Foster R. P., Piper D. P. Archaean lode gold deposits in Africa: Crustal setting, metallogenesis and cratonization // Ore Geol. Rev. – 1993. – P. 303–347.
9. Шемякин В. М., Глебовицкий В. А. Архейские зеленокаменные пояса Южной Африки и Австралии (геология и геохронология). – Москва, 1996. – 41 с.
10. Huston D. L., Sun S. S., Blewett R. et al. The timing of mineralization in the Archaean North Pilbara Terrain, Western Australia // Econ. Geol. – 2002. – 97, No 4. – P. 733–755.
11. Бобров О. Б., Сиворонов А. О., Малюк Б. І., Лисенко О. М. Тектонічна будова зеленокам'яних структур Українського щита // Зб. наук. праць УкрДГРІ. – 2002. – № 1./2. – С. 46–67.
12. Галецкий Л. С., Доброхотов С. М. Эволюция зеленокаменных поясов на Среднем Приднепровье (Украинский щит) // Доп. НАН України. – 2000. – № 3. – С. 125–128.
13. Geological classification of Canadian Gold deposits // Geol. Surv. Can. Bull. – 2000. – 106 p.
14. Nelson D. R. Evolution of the Archaean granite-greenstone terranes of the Eastern Goldfields, Western Australia: SHRIMP U – Pb zircon constrains // Precam. Res. – 1997. – 83. – P. 57–81.
15. Nelson D. R. Granite-greenstone crust formation on the Archaean Earth a consequence of two superimposed processes // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1998. – 158. – P. 109–119.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 07.07.2006

УДК 550.42:553.411

© 2007

Ю. А. Фомин, Ю. Н. Демихов

Изотопы углерода и кислорода в карбонатах амфиболовых метасоматитов Сергеевского месторождения золота (Украинский щит)

(Представлено академиком НАН Украины Е. А. Кулишом)

The C, O isotope composition of carbonates in the gold-bearing amphibol metasomatites have been investigated: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ (‰) correspondingly for calcite 0...–1.9 and +12.2...+9.0; for dolomite –0.6...+3.3 and +16.4...+9.1. The trends of these characteristics changing in the different metasomatic zones in the temperature range 240–130 °C and the genetic peculiarities of the Ca–Fe–Mg contact-metasomatic system are considered.

В настоящем сообщении представлено систематическое изучение распределения изотопов углерода и кислорода в карбонатах железисто-магнезиально-кальциевых контактово-метасоматических образований архейского возраста, содержащих золото-серебро-висмут-теллуровую минерализацию. Проведенное исследование охватывает несколько продуктивных зон кварц-карбонат-амфиболовых метасоматитов Сергеевского месторождения (Сурская зеленокаменная структура), расположенных в основном в рамках одного представительного разреза [1, 2].

Образцы (33) карбонатных фаз при этом максимально полно отражают как состав минералов, так и их положение в различных частях зон в соответствии с охарактеризованной ранее зональностью: апобазитовые сланцы (зона 1) — тектониты по сланцам или хлоритолиты (зона 2) — кварц-карбонат-амфиболовые метасоматиты (зона 3) — кварц-карбонатное ядро (зона 4) [2]. Рабочая коллекция наряду с материалом, принадлежащим авторам, включает в себя также образцы, ранее предоставленные в наше распоряжение В. С. Монаховым. Результаты определений сведены в табл. 1.

Наиболее близкие к исходным породы, содержащие карбонат, в коллекции представлены слабометаморфизованными первично осадочными отложениями железисто-кремнистого (хемогенного) и туфогенно-терригенного рядов, вмещающими стратиформное оруденение колчеданного типа [3]. Горизонты их выявлены и изучены на флангах месторождения.

Влияние метасоматических процессов здесь, тем не менее, ощущается повсеместно, карбонат во всех изученных образцах (см. табл. 1, 3–5) определен как Fe доломит со значениями $\delta^{18}\text{O}$, отражающими это влияние. В среднем изотопные соотношения углерода и кислорода доломита этих образцов составляют $-0,9$ и $+12,9\%$. При этом обращает на себя внимание повышение содержания ^{13}C с падением железистости минерала: $-1,4$ (3); $0,44 \dots -0,85$ (4); $0,37 \dots -0,55$ (5); $0,30$ (указаны номера образцов, средние значения $\delta^{13}\text{C}$ и доля Fe [2]). Это подтверждает ранее установленную зависимость изотопного состава углерода карбонатов от количества в них сидеритовой молекулы [4]. Сравнение $\delta^{18}\text{O}$ Fe доломита с сидероплезитом практически неизмененных сланцев (1) и слабо измененных Fe кварцитов (2) соседней структуры показывает, что даже в стратиформных метапородах нельзя говорить о первично осадочной природе минерала. Температура, определенная по $\delta^{18}\text{O}$ в системе карбонат — H_2O и карбонат — CO_2 , составляет $160\text{--}130$ °C, что свидетельствует о низкотемпературных условиях преобразования минералов. Как показывают петрографические исследования, эти преобразования соответствуют низкотемпературным фациям синвулканических сольфатарно-фумарольных процессов формации пропицитов — вторичных кварцитов, которые хорошо сохраняются в условиях весьма слабого последующего регионального метаморфизма [3]. Гомогенизация флюидных включений ($350\text{--}140$ °C) [6] отражает реальные температурные условия проявления этих процессов.

Прожилковый кальцит в апобазитовых сланцах (6), отнесенный к внешним частям зон (зона 1), как и кальцит в измененных metabазитах вообще, по-видимому, является синхронным во времени и родственным генетически выше описанному Fe доломиту. Т. е. этот кальцит, как и Fe доломит, можно отнести к первоначально дометаморфическим формам. Изотопный состав углерода и кислорода кальцита в среднем составляет соответственно $-1,2$ и $+10,6\%$, по сравнению с доломитом он несколько обогащен легкими изотопами ^{12}C и ^{18}O . Температура гомогенизации включений по одному из изученных образцов равна $260\text{--}150$ °C, нижний предел согласуется с расчетом по изотопам кислорода в системе карбонат — вода (160 °C) [4, 5]. Температурный диапазон формирования минералов апобазитовых пропицитов (эпидота, кварца, кальцита) в характеризуемом разрезе ($390\text{--}150$ °C) практически совпадает с выше приведенной температурой отложения стратиформных руд.

Карбонаты более поздних по времени образования проявлений амфиболовых метасоматитов практически во всех зонах (2–4) характеризуются типичным для гидротермально-метасоматических проявлений соотношением изотопов O, причем в достаточно узком диапазоне. Выявлено только одно исключение, относящееся к трем образцам доломита в зоне собственно кварц-карбонат-амфиболовых метасоматитов, $\delta^{18}\text{O}$ их варьирует в широких

Таблица 1. Изотопы углерода и кислорода в карбонатах Сергеевского месторождения золота

№ п/п	Положение в зоне	Минерал	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
1	Хлорит-серицит-карбонатные парасланцы	Fe карбонат (1)	-0,5	+20,1
2	Железистые кварциты, дробленные с перераспределением карбоната	Сидероплезит (1)	-2,5	+18,0
3	Кварц-хлорит-карбонатные с сульфидами и магнетитом парасланцы	Fe доломит (2)	-2,2 -0,6	+12,9 +11,0
4	Метатифы дацитов с кварц-карбонат- сульфидными обособлениями	Fe доломит (2)	-1,0 -0,7	+15,4 +12,7
5	Хлорит-карбонат-кварцевые с колчеданными обособлениями кварциты	Fe доломит (2)	-1,1 0	+10,8 +14,7
6	Кварц-кальцитовые жилы и зоны в апобазитовых сланцах	Кальцит (2)	-1,3 -1,1	+9,7 +11,6
7	Зоны мелкозернистого карбоната в хлоритолитах	Доломит (2)	+1,8 +0,6	+11,4 +9,2
8	Те же зоны с обособлениями карбоната кристаллического	Доломит (1)	+3,1	+12,7
9	Зоны полосчатого мелкозернистого карбоната в хлоритолитах	Кальцит (1)	-1,7	+12,2
10	Жила кальцита крупнозернистого в хлоритолитах	Кальцит (1)	-1,2	+10,3
11	Кварц-карбонат-амфиболовые метасоматиты с сульфидами	Кальцит (4)	-1,4 ... - 0,2	+10,1 ... + 12,2
12	Зоны метасоматического карбоната в амфиболовых с тальком метасоматитах	Кальцит (2)	-1,1 -0,8	+10,5 +9,0
13	Жилы крупнокристаллического кальцита в амфиболовых метасоматитах	Кальцит (2)	-1,9	+9,9 ... + 10,5
14	Брекчия кварц-карбонат-амфиболового метасоматита с кальцитом в цементе	Кальцит (1)	-1,2	+10,3
15	Зона мелкозернистой карбонатной ткани в амфиболовом метасоматите	Кальцит (1)	0	+9,4
16	Карбонат крупных метакристаллов в этой же зоне	Доломит (1)	+3,3	+12,0
17	Кварц-карбонат-амфиболовый метасоматит	Анкерит- доломит (1)	+0,6	+14,3
18	Кварц-карбонат-амфиболовый с тальком и сульфидами метасоматит	Доломит (3)	-0,6 ... + 2,0	+9,2 ... + 16,4
19	Кварц-карбонатная зона в амфиболовых метасоматитах	Доломит (2)	+0,3	+10,4 ... + 10,5
20	Кварц-карбонатное ядро в рудных амфиболовых метасоматитах	Кальцит (1)	-0,6	+10,2
21	Кварц-карбонатное ядро в рудных с золотом амфиболовых метасоматитах	Доломит (2)	-0,5 +0,4	+12,0 +9,1

Примечание. 1, 2 — парасланцы и железистые кварциты с исходными карбонатами (Чертомлыкская структура); 3...5 — стратиформные метапороды, метасоматически измененные с колчеданным оруденением (фланги Сергеевского месторождения); 6 — карбонат-кварц-биотит-альбит-хлоритовые апобазитовые сланцы вблизи зон амфиболовых метасоматитов; 7...10 — хлоритолиты внешних частей зон амфиболовых метасоматитов; 11...18 — зона собственно кварц-карбонат-амфиболовых метасоматитов; 19...21 — кварц-карбонатное ядро (внутренняя зона амфиболовых метасоматитов).

пределах: $+9,2 \dots +16,4\%$ (18). Анализ состава вмещающих доломит пород в этом случае позволяет связать указанные вариации также с железистостью среды. Наиболее легкий кислород, а также и нетипичный для доломита метасоматитов легкий углерод ($\delta^{13}\text{C} = -0,6\%$) присущ кварц-карбонат-талковым с магнетитом и сульфидами метасоматитам, т. е. установлен в высокожелезистой среде. Наоборот, утяжеленный кислород определен в среде с дефицитом железа, о чем свидетельствует магниезильный состав амфибола — тремолита. Доломит рядовых кварц-карбонат-актинолитовых метасоматитов имеет среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ ($+13,6\%$).

Изотопно-геохимическое сравнение кальцита и доломита из различных зон метасоматитов позволяет выявить следующие тенденции.

Кальцит. Соотношение изотопов С и О в кальците метасоматитов составляет, ‰: $\delta^{13}\text{C}$ от $-1,9$ до 0 , среднее $-1,0$; $\delta^{18}\text{O}$ от $+9,0$ до $+12,2$, среднее $+10,4$. В направлении от хлоритолитов (зона 2; образцы 9–10) к собственно амфиболовым метасоматитам (зона 3; 11–15) и далее к внутреннему кварц-карбонатному ядру (зона 4; 20) наблюдается увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ (в среднем $-1,4 \dots -0,9 \dots -0,6\%$ соответственно) и снижение $\delta^{18}\text{O}$ ($+11,2 \dots +10,3 \dots +10,2\%$). Та же тенденция, как будто, выдерживается при сравнении точно установленных разновозрастных генераций кальцита, например, выделенных из тонкозернистой метасоматической ткани (9) и рекристаллизованного, т. е. более позднего, крупнокристаллического жильного материала (10).

Температурные условия формирования карбонатной минерализации в метасоматитах определены методами термобарогеохимии и изотопных расчетов в системе: кальцит — H_2O [4, 5]. В зоне собственно амфиболовых метасоматитов (зона 3) температура гомогенизации включений в раннем кальците составила $240\text{--}160$ °С, в позднем — послеамфиболовом, который нами обнаружен только в этой зоне, — $175\text{--}130$ °С. Определенная тем же методом температура отложения амфибола актинолит-тремолитового ряда ($230\text{--}180$ °С) близка температурным условиям осаждения раннего кальцита, слагающего основную массу. Последнее обстоятельство свидетельствует о близости формирования этих минералов во времени, т. е., по сути, о дифференциации вещества в зоне контактово-реакционных явлений. Кальцит кварц-карбонатного ядра (зона 4), судя по изотопным расчетам, сформировался при температуре $215\text{--}190$ °С.

Доломит. Пространственно-временные взаимоотношения доломита и кальцита достоверно установлены в одном из образцов в зоне амфиболовых метасоматитов (15, 16), где укрупненные метакристаллы позднего доломита находятся в ранней мелкозернистой кальцитовой ткани. Изотопное сравнение этих карбонатов обнаруживает утяжеление как углерода, так и кислорода доломита. Также и почти всем измеренным образцам доломита, по сравнению с кальцитом, присуще более высокое содержание тяжелого изотопа ^{13}C , $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от $-0,6$ до $+3,3\%$, среднее $+1,0\%$. Вариации $\delta^{18}\text{O}$ шире (от $+9,1$ до $+16,4\%$) при повышенном среднем ($+11,8\%$), возможная причина чего указана выше.

При сравнении внешней (2), промежуточной (3) и внутренней (4) зон метасоматических ореолов тенденция по углероду противоположна той, которая установлена для кальцита, в доломите от периферии к центру предпочтительней накапливается легкий изотоп ^{12}C ($+1,8 \dots +1,2 \dots +0,1\%$ в среднем). Значения $\delta^{18}\text{O}$ (‰) изменяются в этом направлении закономерно: $+11,1 \dots +13,2 \dots +10,5$, в среднем, хотя и здесь обращает на себя внимание систематический изотопный сдвиг от хлоритолитов к собственно амфиболовым метасоматитам в пользу тяжелого изотопа O^{18} , т. е. в противоположном кальцитовой линии направлении.

Следует подчеркнуть, что доломит рудных метасоматических зон отличается от железистого доломита стратиформных образований [2] повышенной магниальностью (Mg 0,38–0,44 в первых, 0,20–0,34 во вторых) и пониженной железистостью (Fe соответственно 0,04–0,11 и 0,13–0,24), что, наряду с появлением метакристаллов актинолита-тремолита, а также талька, свидетельствует о проявлении в рудных зонах преимущественно магниального процесса.

Температура формирования доломита, по-видимому, соответствовала общим температурным условиям минеролообразующей системы в период наиболее интенсивного карбонатообразования, т. е., судя по условиям гомогенизации газовой-жидких включений в кальците и амфиболе, составляла 240–160 °С.

С учетом ранних пропицитов (эпидозитов), которые, на наш взгляд, являются бесспорным доказательством вулканогенного сольфатарно-гидротермального протозаложения зон, а также постметаморфического эпитептермального кварца непосредственно в рудных образованиях, температурный режим регрессивных рудных систем может быть определен как 400–160 °С (изотопные расчеты) и 460–100 °С (гомогенизация включений) [5].

При снижении температур система функционировала как контактово-метасоматическая с дифференциацией катионов, приводящей к различию фракционирования изотопов углерода и кислорода в разных карбонатах. В связи с кальциевым (и, возможно, Fe) процессом кальцит обогащался легкими изотопами С и О. Магниальный метасоматоз приводил к относительному накоплению в доломите тяжелых изотопов С и, возможно, О. По мере интенсификации метасоматоза с постепенным очищением обоих карбонатов от примесей, т. е. от внешних зон к внутренним, изотопные тенденции изменились на противоположные. В кальците происходило постепенное утяжеление углерода и облегчение кислорода, в доломите, наоборот, соотношение изотопов углерода изменялось в пользу легкого, а кислорода, по крайней мере, от внешней зоны к зоне амфиболовых метасоматитов, — в пользу тяжелого.

В температурном диапазоне 240–160 °С равновесная разница в изотопном составе углерода доломита и кальцита лежит около +1‰ [7]. Реальное наблюдаемое различие в изотопном составе углерода доломита и кальцита из внутренних метасоматических зон составляет +0,7‰, что подтверждает минералогическое наблюдение об их генетической связи и образовании доломита по кальциту при магниальном метасоматозе в единой гидротермальной системе.

Во внешней зоне метасоматического ореола разница в значениях $\delta^{13}\text{C}$ кальцита и доломита (порядка 3,5‰) превышает равновесные значения, что указывает на различную историю этих минералов и подтверждает возможный приток вещества извне в эту зону.

Таким образом, при рассмотрении условий карбонатообразования в системе следует различать дometаморфические, синвулканические и послеметаморфические, собственно эпитептермальные процессы.

Первые формируют карбонатную основу рудовмещающих толщ. Связывая эту основу с участками развития железистых кварцитов и сланцев, можем получить реальную латеральную зональность в распределении карбонатов: от сидерита — сидероплезита в сульфидных рудах или в непосредственной близости от них до кальцита на достаточном удалении — 60 м и более [8]. В случае повышенного содержания Mg в железистом карбонате перераспределение Fe между минералами с образованием магнетита в температурном диапазоне, соответствующем выше приведенному, сопровождается увеличением магниальности карбоната [9]. Сидероплезит, таким образом, трансформируется в Fe доломит.

Учитывая присутствие в составе вмещающей толщи ультрабазитового эдукта, можно также допустить присутствие в ограниченном количестве исходного доломита в ассоциации с тальковыми сланцами.

Собственно эпitherмальные процессы приводят к дальнейшему унаследованному преобразованию карбонатных фаз и прежде всего — кальцита. В дальнейшем, непосредственно в зонах рудного метасоматоза, взаимодействие талька и кальцита при участии водного флюида может реконструироваться в тремолит + доломит + CO_2 + H_2O . Доломит, в случае изначального присутствия, в свою очередь может участвовать в образовании талька и тремолита [8]. Повышение магниальности карбоната в условиях его сосуществования с амфиболом в термальных системах минерал — флюид отмечает и Ю. П. Мельник [9].

Завершается процесс карбонатообразования осаждением в низкотемпературных условиях (175–130 °C и ниже) практически чистого кальцита.

Общие вариации $\delta^{13}\text{C}$ (‰) составляют: для кальцита 0... – 1,9, среднее – 1,0; для доломита – 0,6... + 3,3, среднее + 1,0; для железистых карбонатов – 2,5... + 0,6 (см. табл. 1). Такие значения изотопного состава углерода характерны для морских карбонатов, а узкий диапазон этих значений свидетельствует об отсутствии заметного привноса его в зону. Сделанный вывод согласуется с результатами исследования валового углерода пород и серы сульфидов этого же ореола, которые также указывают на отсутствие существенного поступления вещества в систему, за исключением, вероятно, воды [1]. Тем самым еще раз подтверждается контактово-метасоматический инфильтрационно-диффузионный характер процессов минералообразования в изученном разрезе месторождения.

Предыдущими исследованиями установлено в ряду амфиболиты — диафориты — метасоматиты повышение содержания углерода (0,04–2,15%) и серы (0,2–31,3%). При этом происходит смена форм углерода — от смешанной, карбонатной с примесью 0,02–0,03% $\text{C}_{\text{орг}}$ в метабазитах, до монокальцитовой в рудных метасоматитах. Весь диапазон изменения $\delta^{34}\text{S}$ составляет +0,7... + 6,5‰ [1]. Это может быть объяснено фракционированием исходной серы в восстановительных условиях, без ее привноса. Пириту золоторудных метасоматитов свойственно резкое перенасыщение серой, что также хорошо увязывается с восстановительными условиями.

Сопоставление полей устойчивости кальцита, пределов фракционирования серы [10], различных форм переноса золота [11] позволяет сделать вывод, что условия минералообразования на протяжении всего периода формирования зоны, включая рудную минерализацию, характеризовались близнеутральными и слабокислыми восстановительными условиями.

1. Фомин Ю. А., Монахов В. С., Коржнев М. Н., Синицын В. А. Стабильные изотопы S, O, C, H в золотоносных амфиболовых метасоматитах Сурской структуры (Украинский щит) // Минерал. журн. – 1994. – 16, № 2. – С. 49–55.
2. Фомин Ю. А., Демидов Ю. Н. Карбонаты золотоносных амфиболовых метасоматитов Сергеевского месторождения (Украинский щит) // Доп. НАН України. – 2006. – № 11. – С. 119–124.
3. Фомин Ю. А., Коржнев М. Н. Генетические особенности золотоколчеданных руд Сурской структуры (Украинский щит) // Докл. АН Украины. – 1993. – № 12. – С. 121–126.
4. Фомин Ю. А., Демидов Ю. Н., Шибевский Ю. А. Природа кварца и карбонатов золоторудных проявлений зеленокаменных структур Среднего Приднестровья (по изотопным данным) // Там же. – 1994. – № 9. – С. 128–134.
5. Фомин Ю. А., Лазаренко Е. Е., Блажко В. И. РТ-условия формирования золотоносных амфиболовых метасоматитов Сурской зеленокаменной структуры // Доп. НАН України. – 2002. – № 3. – С. 124–127.
6. Фомин Ю. А., Демидов Ю. Н., Лазаренко Е. Е. Генетические типы золотого оруденения архейских зеленокаменных структур Украинского щита // Минерал. журн. – 2003. – 25, № 1. – С. 95–103.

7. *Соботович Э. В.* Справочник по изотопной геохимии. – Москва: Энергоиздат, 1982. – 242 с.
8. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 5. – Москва: Мир, 1966. – 406 с.
9. *Мельник Ю. П.* Генезис докембрийских полосчатых железистых формаций. – Киев: Наук. думка, 1986. – 236 с.
10. *Рай Р., Омото Х.* Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. – Москва: Мир, 1977. – С. 175–212.
11. *Баранова Н. Н., Рыженко Б. Н.* Система Au–Cl–S–H–H₂O в связи с условиями переноса и отложения золота в гидротермальном процессе // Геохимия. – 1981. – № 7. – С. 989–1002.

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

Поступило в редакцию 03.07.2006