

2. Сергиенко А. Б. Алгоритмы аддитивной фильтрации: особенности реализации в MATLAB // Exponenta Pro (математика в приложениях). – Москва, 2003. – № 1. – Ч. 1. – С. 18–28.
3. Миненко П. А. Фильтрация интенсивных помех в обратной линейной задаче гравиметрии при исследованиях на кристаллических щитах // Наук. вісн. Нац. гірнич. ун-ту. – 2006. – № 6. – С. 38–43.
4. Миненко П. А. Обратная линейная задача гравиметрии на основе композиции нескольких векторов начальных условий // Доп. НАН України. – 2006. – № 9. – С. 126–130.
5. Миненко П. А. Исследование кристаллического фундамента линейно-нелинейными методами магнитометрии и гравиметрии // Геоінформатика. – 2006. – № 4. – С. 41–45.
6. Старостенко В. И., Козленко В. Г., Костюкевич А. С. Сейсмогравитационный метод: принципы, алгоритмы, результаты // Вісн. АН УРСР. – 1986. – № 12. – С. 28–42.

Европейський університет, Київ

Поступило в редакцію 26.12.2007

УДК 550.42

© 2008

Ю. А. Фомин, Ю. Н. Демихов

Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита

(Представлено академиком НАН України Е. А. Кулишем)

The new data on the isotopic composition of C graphite and S sulfides of the Khmelevsky, Lipnyazhsky, Dubinovsky, and Savransky districts in Early Proterozoic rocks of the Bugskaya series are presented. On the base of the comparison of these districts with some manifestations (including Au, U) in the stratigraphic analogs of this series in the borders of the Central Part of the Ukrainian Shield, their isotopic-geochemical identity is shown. So, the existence of the common, perspective on uranium and gold ores, lithological-stratigraphic level is confirmed.

Новые данные по изотопному составу углерода пород (графита) и серы сульфидов ряда потенциально золотоносных участков пограничной полосы Кировоградского и Белоцерковского геоблоков представлены в настоящем сообщении. Хмелевской и Липняжский участки контролируются Звенигородско-Анновской тектонической зоной в западном обрамлении Новоукраинского гранитоидного массива; Савранский и Дубиновский участки относятся к Голованевскому блоку: первый, с востока, примыкает к Тальновскому разлому, второй — расположен западней крупного северо-западного нарушения (рис. 1, см. [1]). Будучи весьма сложной в геологическом отношении, эта область вызывает противоречивые суждения, связанные с отнесением пород к разным возрастным подразделениям и с выделением здесь раннепротерозойских и архейских образований [2].

В литологическом отношении изученные участки существенно различаются. Хмелевской и Липняжский — сложены биотит-графитовыми с гранатом и сульфидами (пирротин, пирит) микрогнейсами и амфиболитами. Широко развиты также обособления аплит-пегматоидных гранитов. На обоих участках вскрыты штокверковые зоны кварц-сульфидной, включая арсенопирит, минерализации с магнетитом на фоне слабо окварцованных пород с тонкой вкрапленностью пирита, пирротина, халькопирита.

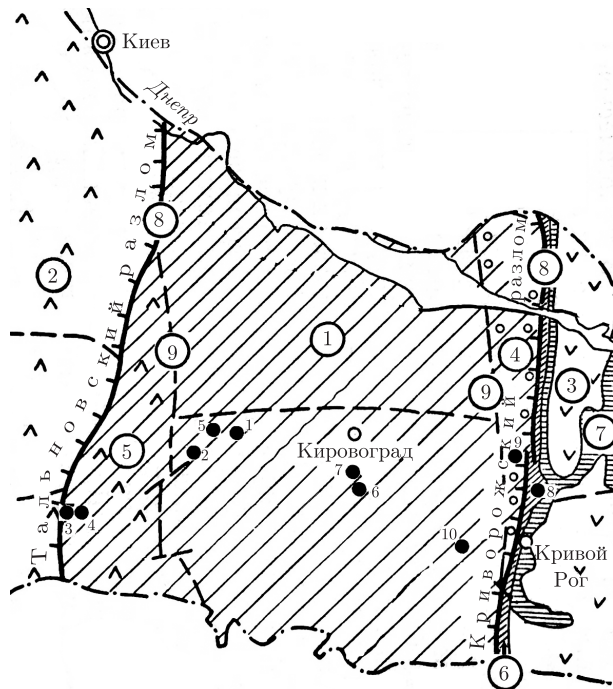


Рис. 1. Схема расположения Кировоградского геоблока и прилегающих структур (выполнена по материалам работы [1]).

Цифры в кружках: 1 — Кировоградский геоблок; 2 — Белоцерковско-Одесская ветвь; 3 — Приднепровский геоблок; 4 — Западно-Ингулецкая промежуточная зона (Ингулецкий блок); 5 — Побужская промежуточная зона (Голованевский блок); 6 — Криворожская внутренняя зона; 7 — архейские зеленокаменные структуры; 8 — глубинные разломы, разделяющие геоблоки; 9 — разломы, разделяющие блоки меньшего порядка.

Участки проведенных исследований (1–10) обозначены черными точками, что соответствует номерам участков в табл. 2

Дубиновский участок фактически представлен массивом кальцифиров, переслаивающихся с биотит-графитовыми (с гранатом и амфиболом) гнейсами и пироксен-гранатовыми кристаллосланцами. Северо-восточней разлома широко проявлены гранитоиды кировоград-житомирского комплекса. Гнейсовая составляющая мигматизирована; кальцифиры скарнированы с образованием амфибол-гранат-магнетитовых скарнов (скарноидов); отмечаются зонки кварц-магнетит-сульфидной минерализации.

Савранский участок сложен толщей мигматизированных биотит-графитовых с гранатом и силлиманитом гнейсов, перемежающихся с мигматитами и лейкократовыми биотитовыми гранитами. Породы интенсивно микроклинизированы и содержат проявления кварца с сульфидами (пирит, пирротин).

При отмеченных различиях описанным четырем участкам присуща общая геологическая основа: везде исходные породы отнесены к бугской серии нижнепротерозойского возраста [3], при этом для Хмелевского и Липняжского участков, судя по материалам Кировского государственного геологического предприятия, гнейсовая составляющая параллелизуется с каменно-костоватской, амфиболиты — с роцаховской свитами. На всех участках в составе толщ широко развиты гнейсы (+кристаллосланцы или микрогнейсы), содержащие графит и послойные сульфиды — пирит и пирротин (халькопирротин). Наконец, повсеместно, хотя и по-разному, проявлены гранитизация, вплоть до появления мигмати-

тов и кировоград-житомирских гранитов, и наложенные процессы в виде скарнирования, микроклинизации и последующего окварцевания с перераспределением сульфидов и магнетита.

Исследование изотопного состава углерода пород и графита, а также серы сульфидов этих участков (табл. 1) демонстрирует хорошую сопоставимость результатов. Значения $\delta^{13}\text{C}$ графита укладываются в интервал, характерный для биогенного углерода ($-22,6, \dots, -32,7\%$), при соответственно облегченном изотопном составе углерода валового. Содержание углерода в породах отличается, что вполне объяснимо с точки зрения различного состава и степени изменения пород.

Вариации $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов по участкам, как и средние значения (табл. 2), отличаются существенно. Как видно из полученных результатов, сульфиды характеризуются повышенным относительно метеоритного стандарта содержанием тяжелой серы ^{34}S . Притом из характерной пары (пирит — пирротин) более показательным является пирротин, для которого интервал $\delta^{34}\text{S}$ совпадает с общим интервалом ($-0,1 \dots +17,1\%$). Для пирита интервал (при достаточной представительности аналитических данных) всегда более узкий и в обобщенном виде составляет $+0,4 \dots +11,3\%$.

В пределах приемлемых геологических значений рН и f_{O_2} при изотопном составе общей серы, равной 0, $\delta^{34}\text{S}$ пиритов могут варьировать в пределах $5 \dots -27\%$ [4]. Утяжеление гидротермальных сульфидов до величин $\delta^{34}\text{S} > +5\%$ обычно рассматривается как привнос в систему океанического сульфата, ассимиляцию серы вмещающих пород [5] или участия в их образовании микробиологического H_2S [6]. Наличие сульфата и его изотопный состав в раннем архейском океане является дискуссионным, однако в позднем архее и в протерозое признается как наличие сульфата в океане, так и явление бактериологической сульфат редукции [6]. При этом именно для нижнего протерозоя характерно появление первично-осадочного пирита с очень разнообразным изотопным составом серы [7]. Массовое же появление осадочных сульфидов настолько обогащенных тяжелой серой, как в нижнем протерозое ($\delta^{34}\text{S}$ пиритов саксаганской свиты Украинского щита достигало $+47,8\%$ [8]), в истории Земли больше не наблюдалось. Наличие заметной доли осадочной серы соответствует предположению о первично-морском генезисе изученных пород [2].

Таблица 1. Изотопно-геохимическое сравнение участков пограничной полосы Кировоградского и Белоцерковского геоблоков

Содержание С, %		$\delta^{13}\text{C}$, ‰		$\delta^{34}\text{S}$, ‰		
порода	графит	порода	графит	пирит	пирротин	арсенопирит
Хмелевский участок						
0,15...5,78 (10)	1,76...4,20 (3)	-8,7...-29,9 (10)	-22,6...-32,7 (3)	+0,4...+11,3 (10)	-0,1...+11,7 (16)	Не опр.
Липняжский участок						
0,08...0,20 (4)	Не опр.	-28,6 (1)	Не опр.	+1,4 (1)	+2,1...+9,1 (5)	+2,2...+4,2 (5)
Савранский участок						
0,05...0,80 (8)	Не опр.	-14,3...-27,2 (2)	Не опр.	+3,3...+5,3 (8)	+2,9...+14,8 (6)	Не опр.
Дубиновский участок						
0,12...0,80 (7)	0,72 (1)	-8,7...-21,5 (4)	-27,0 (1)	+2,0...+4,2 (3)	+3,5...+17,1 (5)	Не опр.

Примечание. Количество определений указано в скобках.

Наиболее важным для понимания исходной природы сульфидной серы является Хмелевской участок. Изотопный состав серы пирита и пирротина близкий. Тяжелые значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов указывают на значительную долю в них осадочной серы. Как правило, в пирротине наблюдается несколько меньшее содержание ^{32}S относительно его содержания в пирите, что соответствует равновесным условиям. Максимальная разница $\delta^{34}\text{S}$ в паре пирит — пирротин ($0,4\%$) возможна при температуре не ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$. Эти данные хорошо согласуются с тем фактом, что вмещающие породы, судя по составу, метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации метаморфизма, т. е. при температуре как минимум $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Следует отметить, что указанная разница не зависит от абсолютного значения $\delta^{34}\text{S}$. Только для двух (из 8) пар пирит — пирротин содержание ^{32}S в пирротине несколько больше, что, возможно, связано с точностью измерений (доверительный интервал $\delta^{32}\text{S} = \pm 0,5\%$, при доверительной вероятности 0,95).

Пирротину Савранского и Дубиновского участков также присуще повышенное содержание ^{34}S . Диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ пирита существенно уже и характеризуется более легкими значениями. Как правило, разница в изотопном составе серы пирита и пирротина значи-

Таблица 2. Значения $\delta^{13}\text{C}$ графита и $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов (пирит, пирротин) в породах гданцевско-чечелевского стратиграфического уровня

Номеры участка	$\delta^{13}\text{C}$ графита, ‰			$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰		
	число проб	вариации	среднее	число проб	вариации	среднее
1	3	$-32,7 \dots -22,6$	$-28,73$	26	$-0,1 \dots +11,7$	$+5,30$
2	1	$-28,6$	$-28,6^*$	6	$+1,4 \dots +9,1$	$+4,42$
3	1	$-27,2$	$-27,2^*$	14	$+2,9 \dots +14,8$	$+5,58$
4	1	$-27,0$	$-27,0$	8	$+2,0 \dots +17,1$	$+5,98$
5	1	$-23,0$	$-23,0^*$	9	$0 \dots +7,9$	$+3,28$
6	5	$-25,9 \dots -20,9$	$-23,0$	22	$-0,4 \dots +9,8$	$+4,29$
7	3	$-17,4 \dots -16,6$	$-16,9^*$	21	$-1,0 \dots +11,3$	$+3,88$
8	9	$-31,3 \dots -21,3$	$-27,0$	13	$-2,8 \dots +18,6$	$+7,46$
9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	19	$-2,5 \dots +20,3$	$+11,53$
10	То же	То же	То же	4	$-1,4 \dots +16,3$	$+7,32$

* Изотопный состав углерода определен по породе, возможна примесь карбонатного материала, особенно на участке 6.

Примечание. Участки проведенных исследований (1–10): 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) чечелевской свиты ингуло-ингулецкой серии, пегматоидные граниты, породы местами окварцованы; 7 — Кировоградская зона ураноносных альбититов: мигматиты и гнейсы биотитовые с амфиболом, графитом и сульфидами (пирит) чечелевской 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. Материалы О. А. Крамара; 10 — Западно-Ингулецкая полоса, район Михайловского месторождения урана: то же.

тельно превышает равновесные значения. Можно предположить, что пирротин этих двух участков образовался (испытал перераспределение) на этапе прогрессивного метаморфизма за счет исходной осадочной серы. Пирит же в основном характеризует более поздние эпитептермальные процессы, с относительно гомогенной (глубинной ?) серой.

Липняжский участок характеризуется похожими условиями на этапах осадконакопления, с привносом океанической серы и метаморфизма. Наличие гидротермальных преобразований с привносом эндогенной серы подтверждает наличие арсенопирита с узким диапазоном $\delta^{34}\text{S}$.

Результаты изотопно-геохимического ($\delta^{34}\text{S}$ пирита-пирротина и $\delta^{13}\text{C}$ графита) сопоставления всех четырех участков с рядом проявлений, приуроченных к литолого-стратиграфическим аналогам бугской серии раннего протерозоя приведены в табл. 2. Это — проявления урана в пределах Звенигородско-Анновской (Ватутинское месторождение) и Кировоградской (Севериновское, Мичуринское, Юрьевское месторождения) тектонометасоматических зон [1], а также золота (Восточно-Юрьевское месторождение [10]). Если Ватутинское месторождение с точки зрения эдукта следует также отнести к бугской серии, то объекты Кировоградской зоны (урана и золота) связаны с чечелевской свитой ингуло-ингулецкой серии. Проявления криворожского типа (данные сверхглубокой скважины) связаны с гданцевской свитой криворожской серии [8]. Наконец, проявления района Михайловского месторождения урана и Базаровского участка, оба в Западно-Ингулецкой полосе, О. А. Крамар (устное сообщение, 2007) параллелизует с родионовской свитой ингуло-ингулецкой серии.

Во всех указанных случаях вариации $\delta^{13}\text{C}$ графита ($-16,9 \dots -28,7\text{‰}$) и $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов ($-2,8 \dots +20,3\text{‰}$) близки между собой. Некоторый сдвиг углерода в пользу тяжелого изотопа C^{13} , а также серы в пользу легкого изотопа S^{32} характерен для Кировоградской тектонометасоматической зоны, в пределах которой широко проявлен щелочной (натриевый) метасоматоз, протекавший в окислительных условиях, причем каждый случай такого сдвига требует отдельной проверки.

Следовательно, несмотря на некоторые литологические различия пород: различную 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-чечелевским.

Условия формирования пород этого уровня наиболее детально рассмотрены для гданцевской свиты [8]. Показано также проявление на границе саксаганской и гданцевской свит изотопного скачка, объясняемого всеми исследователями криворожской серии резким глобальным и региональным изменением условий седиментогенеза. В глобальном масштабе это — 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 ($> 500\text{ °C}$) температурах, что отнюдь не противоречит исходно осадочному их генезису.

Учитывая потенциальную металлоносность гданцевско-чечелеевского литолого-стратиграфического уровня, в частности связь с ним золотого и уранового оруденения, значительный интерес представляет взаимосвязь фациальных условий осадконакопления с распределением Au и U в разрезе этих пород и изотопным составом серы протосульфидов. Наши данные по Криворожской сверхглубокой скважине свидетельствуют о изменении состава гданцевской свиты (снизу вверх по разрезу) от более глубоководных фаций, представленных карбонат-графитовыми сланцами, до менее глубоководных метапесчаников и метаалевролитов с одновременным относительным обогащением нижней части разреза тяжелым изотопом S^{34} ($\delta^{34}S + 2,5 \dots + 18,6$), а верхней части — легким изотопом S^{32} ($-2,8 \dots + 8,1\%$). Сложный характер изменения значений $\delta^{34}S$ по разрезу в целом соответствует ритмичности осадконакопления. Обозначенную тенденцию продолжает пирит вышележащих метапесчаников и метаконгломератов глееватской свиты ($-3,9 \dots + 6,8$).

Детальное изучение распределения Au и U (+Th) в полифациальных отложениях докембрия [11, 12] показывает сходство их поведения в фациальном профиле. Существенным различием, однако, является то, что содержание радиоактивных элементов закономерно увеличивается от грубообломочных пород к алевролитам и аргиллитам, тогда как в распределении золота в большинстве случаев наблюдается обратная картина: содержание золота тем выше, чем грубее обломочный материал. Причем эта закономерность подтверждается как для литологических комплексов в целом, так и для отдельных типов пород — песчаников, алевролитов. Возможно, именно с такой особенностью распределения элементов связана известная пространственная разобщенность золотого и уранового оруденений в зонах совместной их локализации в центральной части Украинского щита.

С позиций модели первичного накопления золота и урана в процессе формирования в раннем протерозое терригенного флиша Украинского щита важнейшее поисковое значение имеют гнейсовые толщи ингуло-ингулетской серии и, в частности, графитсодержащие гнейсы чечелеевской свиты с сульфидной минерализацией. Метатерригенные породы, составляющие основу гнейсовых толщ, характеризуются повышенным содержанием золота (Л. М. Ганжа и др., 1991) и урана (Я. Н. Белевцев, А. М. Жукова, 1980). Но важной литолого-геохимической особенностью собственно чечелеевской свиты является наличие вблизи изученных объектов графитовых разновидностей пород, обогащенных Au, U, V, Co, Ni, Cu, Zn; содержание Au и U в них может быть на порядок выше, чем в обычных гнейсах [13, 14]. Т. е. изотопный состав серы сульфидов отражает не только условия формирования рудомещающего метатерригенного флиша в докембрии, но и может служить критерием потенциальной перспективности пород на уран, золото и элементы спутники.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института геохимии окружающей среды НАН Украины и МНС Украины О. А. Крамару, А. В. Вайло и В. И. Блажко за всестороннюю помощь в сборе материалов.

1. *Генетические* типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль. — Киев: Наук. думка, 1995. — 396 с.
2. *Щербаков И. Б.* Петрология Украинского щита. — Львов: ЗУКЦ, 2005. — 366 с.
3. *Ярошук М. А.* Железорудные формации Белоцерковско-Одесской металлогенической зоны (западная часть Украинского щита). — Киев: Наук. думка, 1983. — 224 с.
4. *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.
5. *Хефс И.* Геохимия стабильных изотопов. — Москва: Мир, 1983. — 200 с.
6. *Шидловский М.* Изотопный состав серы в докембрии. Свидетельства возникновения сульфатного дыхания // Геохимия. — 1980. — № 2. — С. 194–204.

7. *Гриненко В. А., Гриненко Л. Н.* Геохимия изотопов серы. – Москва: Наука, 1974. – 274 с.
8. *Коржнев М. Н., Фомин Ю. А.* Эволюция условий накопления пород криворожской серии по геохимическим и изотопным данным // Геол. журн. – 1992. – № 3. – С. 93–99.
9. *Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Ревердатто В. В.* Фации метаморфизма. – Москва: Наука, 1970. – 322 с.
10. *Фомин Ю. А.* Восточно-Юрьевское месторождение золота // Минерал. журн. – 1999. – **21**, № 4. – С. 32–44.
11. *Ножкин А. Д., Гавриленко В. А.* Золото и радиоактивные элементы в полифациальных отложениях верхнего докембрия. – Новосибирск: Наука, 1976. – 198 с.
12. *Смыслов А. А.* Уран и торий в земной коре. – Ленинград: Недра, 1974. – 232 с.
13. *Геология и генезис месторождений урана в осадочных и метаморфических толщах.* – Москва: Недра, 1980. – 270 с.
14. *Фомин Ю. А.* Золото и уран Кировоградской тектонометасоматической зоны // Доп. НАН України. – 2005. – № 11. – С. 113–119.

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

Поступило в редакцию 10.12.2007