

Ю. А. Фомин, Ю. Н. Демихов

## Эволюция серы в процессе формирования альбититовых месторождений урана (Украинский щит)

(Представлено академиком НАН Украины Е. А. Кулишом)

*Формування альбітитів в окиснювальних умовах спричинило інтенсивне ізотопне фракціонування сірки у системі: сульфід (пірит) — сульфат (барит). Як наслідок, в альбітитах усіх родовищ у складі S піритів значно збільшилась кількість ізотопу  $^{32}\text{S}$ . Крім того, в ранніх діафоритах та постальбітитових уранових рудах виявлено пірити з сіркою, близькою за ізотопним складом до метеоритного стандарту, згодом глибинного походження.*

В составе урановорудных альбититов сера является второстепенным элементом, поэтому упоминаний о ней в научной литературе, посвященной указанным образованиям, практически нет. Исключение составляют лишь изотопные исследования альбититовых месторождений [1–3], что обусловлено возможностью использования изотопных соотношений S для генетических целей. Но даже в этих работах информация, как правило, ограничивается сравнением значений  $\delta^{34}\text{S}$  пирита в системе альбититов и вмещающих их пород и некоторыми объяснениями полученных изотопных тенденций.

В настоящем сообщении рассмотрено распределение серы в рудах и рудовмещающих породах урановорудных альбититов, включая формы нахождения, а также вопросы ее эволюции, в том числе и изотопной, в процессе их формирования.

Распределение серы в рудовмещающих породах и альбититовых рудах (всего 81 образец) изучено нами для Севериновского месторождения (табл. 1). Содержание элемента ( $S_{\text{общ}}$ ) в отдельных образцах месторождения варьирует в широких пределах (от 0,005–0,006% до

Таблица 1. Сера в Севериновском месторождении

Номер выборки*	Сера суммарная			Сера по формам				
	Число проб	$S_{\text{общ}}, \%$		Число проб	$S_{\text{сульфид}}, \%$		$\text{SO}_3\text{-ион}, \%$	
		пределы	среднее		пределы	среднее	пределы	среднее
1	12	0,010–0,395	0,089	3	0,03–0,07	0,043	Следы	Следы
2	7	0,005–0,064	0,035	1	0,02	0,020	0,01	0,010
3	10	0,006–0,074	0,039	4	0,02–0,32	0,105	Следы	Следы
4	6	0,009–0,127	0,049	8	0,02–0,82	0,244	до 0,05	0,016
5	6	0,011–0,338	0,143	9	0,02–0,80	0,271	до 0,09	0,013
6	2	0,017–0,238	0,128	4	0,06–0,61	0,235	до 0,02	0,005
7	3	0,022–0,046	0,034	1	0	0	0	0
8	3	0,032–0,466	0,194	2	0,12–0,22	0,170	до 0,01	0,005

\* Здесь и в табл. 3: 1 — вмещающие породы (гнейсы, мигматиты, граниты, пегматиты); 2 — микроклиниты; 3 — диафорированные породы, диафориты; 4 — альбитизированные породы; 5 — альбититы безрудные; 6 — альбититы слаборудные; 7 — альбититы рудные; 8 — диабазы дайковые, в том числе измененные. Сера определена химическим путем: общая — в лаборатории ГОК, Желтые Воды; по формам — в лаборатории ИГМР НАН Украины.

0,127–0,466%). В среднем оно несколько ниже кларкового (или близко к нему) в микроклинитах, диафторитах, альбитизированных породах и рудных альбититах и существенно (в 2–3 раза) выше кларка во вмещающих породах (особенно гнейсах), а также безрудных и слаборудных альбититах. Кларк серы, по А. П. Виноградову (1962), составляет 0,047%. Наиболее высокой концентрацией S (0,032–0,466%) характеризуются дайковые диабазы и диабазовые порфиры, также участвующие в щелочном метасоматическом процессе.

Проведенные исследования позволяют достаточно уверенно выделить в минералообразующей системе месторождения две формы серы: сульфидную и сульфатную. Первая — преобладает во всех типах пород и руд, а в породах субстрата, включая доальбититовые метасоматические продукты и диафториты, фактически является единственной. Вторая — образует устойчивую примесь в альбититах, в том числе в рудных их разновидностях.

Количество сульфидной серы в исходных породах меняется от 0,02 до 0,32%, достигая максимума в диафторитах и диабазах, при содержании  $SO_3$  на уровне следов и до 0,01% в единичных образцах (см. табл. 1). В альбитизированных породах и альбититах ее концентрация возрастает до 0,61–0,82%, наряду с ней появляется довольно устойчивая примесь  $SO_3$  (до 0,09%).

Из сульфидов преобладающим (часто единственным) минералом является кристаллический пирит в виде вкрапленности разных размеров, гнезд и прожилков; геохимическая характеристика его (по 36 монофракциям) приведена в табл. 2. Как следует из таблицы, распределение элементов-примесей в пирите месторождения крайне неравномерное, что может быть связано с рядом факторов.

Прежде всего обращает на себя внимание повышенная золотоносность пирита диафторитов, иногда слабо альбитизированных. Au (до 2,2 г/т) тесно (корреляционно) связано с Ni и Co (коэффициент корреляции  $r_{Au-Ni} = +0,48$ ;  $r_{Au-Co} = +0,60$ ;  $r_{Co-Ni} = +0,65$ ), частично с Ag (до 5 г/т), а также с S, имеющей изотопный состав, близкий к сере троилитовой фазы метеоритов [2]. Это свидетельствует о генетической общности перечисленных элементов в пирите, сохраняющейся несмотря на процессы регенерации. Возможно присутствие в составе пирита (особенно диафторитов) тонких включений минералов, обогащенных Ni и Co, в частности пирротина, характерного для исходных пород, а также самородного золота. Другая группа элементов: Zn (до 0,1 %), Cu (до 0,07%) и особенно Pb (до 1,3%) и Ag (до 60 г/т), по-видимому, соответствует микровключениям в пирите Ag-содержащего галенита, сфалерита и халькопирита преимущественно в диафторитах (в том числе альбитизированных) и безрудных альбититах. С этими же породами также связан V-содержащий пирит с количеством V в отдельных образцах до 10–25 г/т. Наличие всех перечисленных сульфидов в породах и рудах месторождения подтверждено минераграфическими исследованиями. Самородное золото в ассоциации с пиритом, халькопиритом, сфалеритом установлено на Северо-Коноплянском участке [2]. К третьей группе элементов относится радиогенная добавка Pb в пирите урановых руд. Аналитически U в монофракциях пиритов не определялся, но наши исследования с помощью трековой  $f$ -радиографии подтвердили повышенную ураноносность (в сорбционной форме) пиритов в альбититах Севериновского и Ватутинского месторождений. Показательным с точки зрения присутствия в разных генерациях пиритов различных свинцов является сравнение образцов 72 и 7-1 альбитизированного диафторита (U 10 г/т) и рудного альбитита (U 4785 г/т). Количество радиогенного свинца ( $^{206}Pb$ ) в образцах составляет 28,8 и 83,7% при общей концентрации Pb в пирите 1,3 и 0,13% соответственно. В первом образце Pb, связанный с включениями галенита, что подтверж-

Таблица 2. Пириты Севериновского месторождения

Номер образца	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰	Содержание, г/т						
		Au	Ni	Co	Pb	Zn	Cu	Ag
Диафторированные породы, диафториты								
36	-1,0	—	80	140	550	630	467	40
183	+3,9	—	200	300	280	95	45	2
198	+0,8	2,20	176	520	760	150	315	5
199	+4,6	0,04	85	225	160	266	912	1
570-1	+4,8	0,15	120	410	140	100	0,5	0,5
570-2	—	—	77	320	140	160	40	1
Среднее	+2,8	0,80	123,0	319,2	338,3	233,5	296,6	8,2
Альбитизированные породы, альбит-микроклиновые метасоматиты								
21	-3,8	—	191	230	150	540	73	2
44	+3,8	1,20	235	485	230	330	65	5
46	-1,6	0,53	155	350	90	110	66	0,5
72	-13,6	—	126	150	13000	250	110	60
90	-4,0	0,12	70	85	220	70	21	1
108	+6,9	0,18	20	60	340	50	9	3
153	-10,5	0,05	40	220	1000	110	18	2
165	-4,9	0,08	50	120	5150	340	2	1
230	-4,5	0,03	48	120	430	80	0,5	2
233	-15,8	0,50	130	520	300	850	0,5	0,5
Среднее	-4,8	0,34	106,5	234,0	2091,0	273,0	36,5	7,7
Альбититы безрудные								
41-1	+7,3	0,05	30	148	100	70	21	15
41-2	+7,3	0,05	20	85	120	50	0,5	1
49	+1,2; +9,7	0,11	255	140	60	78	51	0,5
60	-20,3; -18,7	0,43	1	18	1300	110	370	0,5
119	-8,6	0,045	20	70	250	65	0,5	2
138	-10,5	0,18	45	110	220	50	0,5	1
203	-3,9	0,19	55	150	700	100	268	2
204	-3,3	—	95	215	1850	160	648	3
205	+2,7	0,12	56	110	840	128	40	2
224-2	-10,7	0,05	140	240	90	0,5	0,5	1
262	-12,3	0,04	100	380	45	30	0,5	0,5
Среднее	-3,9	0,13	74,3	151,4	506,8	76,5	127,3	2,6
Альбититы слаборудные								
13-1	-11,7	0,35	170	390	1800	1000	330	1
13-2	—	—	100	370	1470	830	640	7
200-1	+6,5	—	182	260	500	350	467	0,5
200-2	-0,1	0,25	105	160	500	110	148	2
202	-1,5	0,20	151	360	350	100	81	2
206	+2,4	0,06	100	110	200	88	110	0,5
238	-0,4	0,80	140	710	250	25	2	1
Среднее	-0,8	0,33	135,4	337,1	724,3	357,6	254,0	2,0
Альбититы рудные								
7-1	-19,1	0,25	60	25	1300	900	0,5	1
7-2	-16,7	—	61	9	180	120	88	5
Среднее	-17,9	0,25	60,5	17,0	740,0	510,0	44,2	3,0

Примечание. Концентрация элементов в монофракциях пирита определена на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-8500 (С. В. Кузенко) с отклонением результатов от данных заводских стандартов на пиритовой основе не более  $\pm 5\%$ .

дено минераграфическими наблюдениями, относится к нормальному, во втором — явно к радиогенному.

Сульфатная форма серы представлена баритом. По данным анализа монофракций микроклина и альбита (табл. 3) рассчитан коэффициент корреляции между  $\text{SO}_3$  и Ва, показавший высокий уровень положительной связи ( $r = +0,74$ ; критическое значение  $r$  при  $n = 13$  и  $q = 0,05$  составляет  $+0,55$  [4]), что свидетельствует в пользу присутствия в составе полевых шпатов тонких включений именно барита. Примесь этого минерала обнаружена при выделении монофракций пирита в альбититах в лабораторных условиях. Как известно, характерной изоморфной примесью в баритах является Sr, вплоть до образования твердого раствора барит-целестин. В нашем случае (при довольно высокой концентрации Sr) нельзя исключить такой примеси вплоть до формирования бариоцелестина, хотя величина  $r$  между  $\text{SO}_3$  и Sr ( $+0,21$ ) скорее указывает на принадлежность Sr непосредственно к полевошпатовой составляющей. Наиболее высокая концентрация элемента установлена в олигоклазах. Расчет коэффициента корреляции пары  $\text{SO}_3 - \text{CaO}$  ( $-0,02$ ) демонстрирует отсутствие связи между этими компонентами, т. е. фактически отсутствие кальциевой формы сульфатов. С учетом весьма характерной примеси Ва в щелочных полевых шпатах, где он обычно изоморфно замещает К (Na), формирование барита в связи с микроклином и альбитом, вероятно, обусловлено повышением окислительного потенциала в ходе щелочного урановорудного процесса и соответственно окислением части сульфидной серы до сульфатной с последующим соединением  $\text{SO}_3$  и Ва. Т. е. формирование барита по отношению к исходным полевым шпатам является вторичным и присуще именно натриевому метасоматозу.

Интересно отметить совпадение скачкообразного увеличения содержания  $\text{SO}_3$  (до 0,2%) в составе реликтового микроклина в альбитизированном микроклините (и, соответственно, баритовой составляющей) с таким же резким изотопным облегчением S пирита ( $\delta^{34}\text{S}$  до  $-15,8\%$ ) в аналогичных альбитизированных породах. Оба геохимических параметра минералообразующей системы несомненно связаны с окислительными условиями процесса

Таблица 3. Содержание  $\text{SO}_3$ , Ва, Sr и CaO в полевых шпатах Севериновского месторождения

Номер образца	Номер выборки	Порода	$\text{SO}_3$ , %	Ва, г/т	Sr, г/т	CaO, %
Микроклин						
16	4	Альбит-микроклиновый метасоматит	0,03	630	253,3	0,65
67	2	Микроклинит	0,03	2500	278,8	0,52
84	3	Диафторит микроклинита	0,02	320	319,9	0,26
220	2, 3	Диафторированный микроклинит	0,07	630	296,7	0,19
226	4	Альбитизированный микроклинит	0,20	3200	255,5	0,96
258	2, 3	Диафторированный микроклинит	0,02	200	66,7	0,37
266	2, 3	То же	0,03	120	32,6	0,17
Альбит						
12	5	Альбитит безрудный	0,07	1200	101,3	0,95
61	5	То же	0,03	120	94,9	0,90
122	5	”	0,02	400	161,4	1,57
131	7	Альбитит рудный	0,04	200	155,4	2,36
207	5	Альбитит безрудный	0,03	120	186,7	1,97
270	6	Альбитит слаборудный	0,05	250	124,4	1,25

Примечание. Содержание  $\text{SO}_3$  и CaO в минералах определено химическим методом; Ва — приближенно количественным спектральным методом; Sr — на установке АРФ-6.

альбитизации. При этом важно подчеркнуть, что тенденция к смещению соотношения изотопов сульфидной серы в пользу легкого изотопа ( $^{32}\text{S}$ ) для урановых месторождений альбититовой формации носит общий характер, хотя проявляется по-разному (табл. 4), и объясняется многократным переотложением исходного пирита в обстановке повышения фугитивности кислорода щелочных метасоматических растворов [1–3].

Судя по приведенным данным относительно форм серы, именно в таких условиях, т. е. при участии окислительных растворов, происходило изотопное фракционирование S между сульфатом Ba (и отчасти Sr) с обогащением его тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$  и сульфидами (пиритом) с относительным накоплением в них легкого изотопа  $^{32}\text{S}$ .

Эволюция серы, однако, не ограничивается указанным механизмом. Кроме того, отмечено появление в минералообразующей системе пиритов с серой, близкой по изотопному составу к метеоритному стандарту, т. е. предположительно глубинного происхождения (Ю. А. Фомин [3]). Такие пириты установлены в участках диафтореза, связанного с зонами преальбититовых хрупких деформаций (катаклаза, милонитизации), и в рудных альбититах, сложенных продуктивными минеральными ассоциациями, также с проявлением, но более локальным, постальбититовых хрупких деформаций.

В целом эволюция серы в процессе формирования альбититовых месторождений представляется следующим образом.

Сера исходных пород изученных объектов укладывается в общий изотопный диапазон значений  $\delta^{34}\text{S}$  от  $-2,8$  до  $+20,3\%$ , обусловленный принадлежностью эдукта к единому стратиграфическому, возрастному и литолого-геохимическому уровню, а именно: к горизонту существенно биотит-графитовых гнейсов с сульфидной и карбонатной составляющими в составе ингуло-ингулецкой серии раннего протерозоя (чечелевская свита) [5]. Признаков существенного влияния процессов гранитизации и сингранитизационного метасоматоза на изотопное фракционирование серы не установлено, однако, вероятно, можно говорить о некоторой ее гомогенизации (сужении диапазона) при незначительном облегчении средних значений [6]. Это предположение относится к общей тенденции [7] и подтверждается данными табл. 4 ( $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов эдукта от  $-0,4$  до  $+11,7\%$ ) с учетом локализации изученных месторождений альбититов преимущественно в гетерогенных толщах гранито-

Таблица 4. Изотопный состав S пиритов месторождений альбититовой формации ( $\delta^{34}\text{S}$ , ‰)

Вмещающие породы	Месторождения урана			
	Севериновское*	Мичуринское**	Юрьевское*	Ватутинское*
Гнейсы, мигматиты, граниты	—	+6,5 (3)	+4,3 (22)	+5,3 (26)
Диафториты	+3,3 (12)	+2,1...+11,3	-0,4...+9,8	-0,1...+11,7
Альбититы безрудные	-1,0...+7,3	0...+5,1	-0,5...+3,8	0...+7,9
Альбититы рудные	-3,7 (46)	-3,2 (2)	-7,1 (19)	-1,1 (10)
Пострудные жилы и зонки	-15,9...+9,7	-4,0...-2,3	-17,0...+2,1	-7,2...+6,7
Диабазы и пикриты дайковые	-9,4 (6)	-7,2 (8)	-12,8 (7)	+0,2 (2)
	-16,7...-1,1	-11,2...-3,1	-16,7...-9,8	-1,5...+1,9
	-17,9 (5)	-4,6 (1)	-10,1 (2)	Не обн.
	-20,3...-13,6		-11,8...-8,8	
	-0,4 (4)	Не обн.	Не обн.	Не обн.
	-3,7...+2,5			

Данные о месторождении: \* по Ю. А. Фомину [3]; \*\* по О. В. Гнатенко [1]. В скобках указано количество проб.

мигматитового состава с подчиненным развитием гнейсов, т. е. испытавших значительный ультраметаморфизм.

Предальбититовый катаклаз с широким развитием диафтореза (регрессивного метаморфизма) сопровождался, во-первых, отчетливым перераспределением исходных сульфидов с их индивидуализацией при унаследовании изотопного состава входящей в них серы, во-вторых, появлением генерации пирита с соотношением изотопов S, близким к метеоритному стандарту. Сюда, в частности, относится золотиносный пирит; максимум Au (2,2 г/т) отвечает значению  $\delta^{34}\text{S} + 0,8\%$  (образец 198) при общем диапазоне от  $-1,0$  до  $+7,9\%$ . Предполагается, что часть S, которая входит в состав диафторитовых пиритов, а также Au имеют глубинный источник. Этот вывод согласуется с находкой на Севериновском месторождении в диафторитах зоны Кировоградского разлома генерации кальцита с C и O, которые гомогенизированы в рамках значений  $\delta^{13}\text{C} - 7,6 \dots - 7,0\%$ ;  $\delta^{18}\text{O} + 11,0 \dots + 14,7\%$ .

Щелочной (натриево-карбонатный) метасоматоз на фоне существенного (но весьма неравномерного) увеличения концентрации S в системе дал импульс интенсивному изотопному ее фракционированию с появлением (наряду с сульфидами) также сульфатной ее формы в виде барита. Резкое (скачкообразное) увеличение в составе S пирита изотопа  $^{32}\text{S}$  проявилось на всех месторождениях, хотя и в различной степени, причем отрицательные экстремальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  присущи как альбитизированным разностям пород (до  $-15,8\%$ ) и альбититам безрудным (до  $-20,3\%$ ), так и альбититам рудным (до  $-19,1\%$ ). В общем эта тенденция не зависит от ураноносности альбититов, она характеризует именно альбитизацию. Количество барита, необходимого для изотопного анализа S, выделить не удалось, согласно литературным данным [7], обычно он обогащен тяжелым изотопом  $^{34}\text{S}$ .

Урановая минерализация наложена на альбититы и сопровождается переотложенным мелкокристаллическим альбитом и минералами Fe, причем в составе продуктивной ассоциации установлены парагенетически сосуществующие пирит со значениями  $\delta^{34}\text{S}$ , близкими к метеоритному стандарту ( $-1,1 \dots +3,3\%$ ) и анкерит с гомогенным C и O ( $\delta^{13}\text{C} - 7,9 \dots - 6,5\%$ ;  $\delta^{18}\text{O} + 8,1 \dots + 12,6\%$ ). Т. е. в рудной системе, как и в случае диафтореза, судя по изотопным данным, возможно участие гомогенизированных глубинных флюидов. Несмотря на примесь такого пирита, общее количество S в рудных альбититах заметно снижается. Важно отметить, что примитивную (практически не фракционированную) S ( $-3,7 \dots +2,5\%$ ) несут также пириты дайковых диабазов.

Пирит постальбититовых жилков и жильных зон содержит облегченную S ( $-20,3 \dots -4,6\%$ ), унаследованную от пирита альбититов.

Изотопно-геохимическое сравнение разных объектов демонстрирует их несомненное сходство, обусловленное проявлением описанных выше тенденций при очевидных различиях. Так, с учетом изотопных данных табл. 4 в составе рудных альбититов Юрьевского и Мичуринского месторождений отсутствуют пириты с “глубинной” серой, тогда как на Ватутинском месторождении в период формирования продуктивных ассоциаций (собственно руд) минералообразующая система была открытой на глубину. Только на этом объекте наблюдается гомогенизация изотопных соотношений серы около троилитового стандарта ( $-1,5 \dots +1,9$ ; среднее  $+0,2\%$ ). В рудах Севериновского месторождения проявлены пириты с S как унаследованной от исходных пород, так и привнесенной с глубины по активизировавшимся разрывным нарушениям. Но здесь, как и на Юрьевском и Мичуринском месторождениях, доминирует тенденция “унаследованного” изотопного облегчения S при участии двух ее форм.

1. Жуков Ф. И., Гнатенко О. В. Вариации изотопного состава серы сульфидов месторождения урана в альбититах // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1981. – № 4. – С. 9–12.
2. Фомин Ю. А. Изотопный состав серы и золотоносность пирита в натриево-карбонатных метасоматитах докембрия // Там же. – 1990. – № 6. – С. 28–31.
3. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 396 с.
4. Беус А. А., Григорян С. В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. – Москва: Недра, 1975. – 280 с.
5. 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.
6. Фомин Ю. А., Демихов Ю. Н. Сульфидная система раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Там же. – 2008. – № 9. – С. 115–120.
7. Хефс И. Геохимия стабильных изотопов. – Москва: Мир, 1983. – 200 с.

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

*Поступило в редакцию 29.09.2009*

**Yu. A. Fomin, Yu. N. Demikhov**

### **Sulphur evolution in the process of formation of uranium albitite deposits (Ukrainian Shield)**

*The formation of albitites under oxidant conditions caused the intense isotope fractionation of sulphur in the system: sulfides (pyrite) – sulfate (barite). As a consequence, the share of isotope <sup>32</sup>S in the composition of pyrite sulphur in albitites of all deposits was increased considerably. In addition, the pyrite sulphur with isotope composition near the meteorite standard (probably, a deep-drawn substance) was developed in early diaporites and after albitite uranium ores.*