

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}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 — диафоритованные 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 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 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 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 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 SO_3 , Ва, Sr и CaO в полевых шпатах Севериновского месторождения

Номер образца	Номер выборки	Порода	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 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}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}S и сульфидами (пиритом) с относительным накоплением в них легкого изотопа ^{32}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}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}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. Хейфс 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 ^{32}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.