
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.04.077>

УДК 550.42

**Ю.М. Деміхов, Ю.О. Фомін, В.Г. Верховцев,
В.В. Покалюк, Н.М. Борисова**

ДУ “Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”, Київ

E-mail: y_demikhov@ukr.net

Зміна складу гідротермального флюїду мінералоутворення в ранньому докембрії Землі

Представлено членом-кореспондентом НАН України О.Б. Гінтовим

На підставі результатів експериментального ізотопно-геохімічного вивчення флюїду газово-рідких включень у мінералах ранньодокембрійських родовищ золота і урану Інгульського мегаблока та Середньопридніпровської граніт-зеленокам'яної області Українського щита на рубежі архей–протерозой у гідротермальних флюїдах мінералоутворення встановлено зменшення вмісту вуглекислого газу і легкого ізотопу вуглецю в ньому. Мольна частка CO_2 у флюїдах мінералоутворення певною мірою корелює з атмосферним тиском. Еволюцію зовнішніх оболонок Землі на межі архей–палеопротерозой, яка глобально проявилася зміною атмосфери з безкисневої на кисневу і зниженням вмісту вуглекислого газу, було зіставлено зі зміною ендегенних процесів формування рудо- і гідротермальних флюїдів мінералоутворення. Збільшення вмісту кисню в атмосфері докембрію сталося пізніше, ніж зменшення вмісту вуглекислого газу у флюїді мінералоутворення. Підвищення у флюїді мінералоутворення палеопротерозой вмісту легкого ізотопу вуглецю, ймовірно, було обумовлено окисненням органічної речовини у зв'язку з появою фотосинтезу.

Ключові слова: архей, протерозой, родовища урану і золота, флюїди мінералоутворення, газово-рідкі включення, ізотопний склад, Український щит.

Рубіж архею та протерозою характеризується рядом серйозних змін у еволюції Землі. Серед них одним із найважливіших слід вважати перехід атмосфери з безкисневої на кисневу. Цьому явищу Х.Д. Холланд [1] дав назву “Велика киснева подія” (Great Oxidation Event). Причому одночасно з появою кисню в атмосфері відбулися кардинальні зміни зовнішніх оболонок Землі [2]. У цей самий період еволюція взаємодії кори та мантії вплинула на ізотопний склад кисню магматичних цирконів [3] і спричинила зміну стану флюїдних систем магматичних розплавів з відновного на окиснювальний [4].

Цитування: Деміхов Ю.М., Фомін Ю.О., Верховцев В.Г., Покалюк В.В., Борисова Н.М. Зміна складу гідротермального флюїду мінералоутворення в ранньому докембрії Землі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 4. С. 77–84. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.04.077>

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2020. № 4: 77–84

77

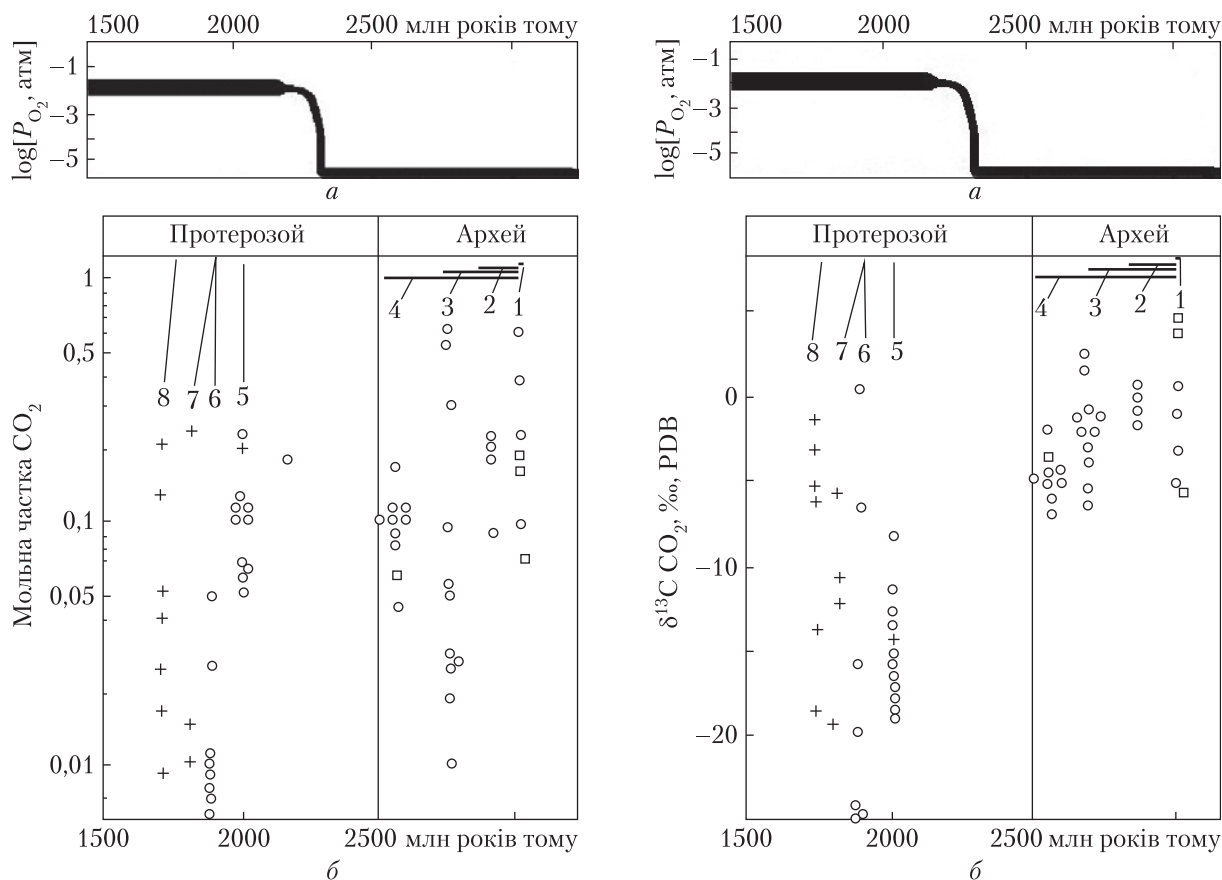


Рис. 1. Діаграма залежності вмісту кисню в атмосфері за T.W. Lyons [2] (а) і мольної частки CO₂ флюїдних включень (б) від віку. Мінерали: ○ – кварц; □ – пірит; + – польові шпати. 1–8 – номер родовища. Родовища архейської групи: 1 – Сергіївське, Au – колчеданий тип руд; 2 – Сергіївське та Балка Золота, Au-Bi-Te тип руд; 3 – Балка Широка, Au-Fe тип руд; 4 – Балка Широка, Au-Ag-Pb-Zn тип руд. Родовища палеопротерозойської групи: 5 – Східно-Юріївське (Au); 6 – Новокосянтинівське (U); 7 – Ватутінське (U); 8 – Северинівське (U). Позначення мінералів і номери родовищ однакові на всіх рисунках

Рис. 2. Діаграма залежності вмісту кисню в атмосфері за T.W. Lyons [2] (а) і величин $\delta^{13}C_{CO_2}$ флюїдних включень (б) від віку

У роботі розглянуто зміну складу гідротермального флюїду мінералоутворення в ранньому докембрії залежно від віку золото- та урановорудних родовищ Українського щита.

Об'єкти дослідження та їх характеристика. Досліджені об'єкти належать до двох регіонів (мегаблоків) Українського щита і одночасно характеризують дві вікові групи – архейську і палеопротерозойську. Архейська група представлена родовищами золота Середньопрідніпровської граніт-зеленокам'яної області; палеопротерозойська – родовищами золота і урану Інгульського мегаблока. Віковий діапазон зруденіння становить 3042–1750 млн років. Детальна характеристика усіх вивчених об'єктів і методики ізотопно-геохімічних досліджень наведені в роботі [5].

Архей. Розглянуто золоторудні родовища: 1) золотовмісні колчеданні руди Сергіївського родовища (3042 млн років); 2) Au-Bi-Te руди родовищ Сергіївське та Балка Золота (3000–2800 млн років) у межах Сурської зеленокам'яної структури; 3) Балка Широка,

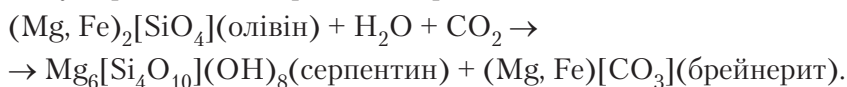
Рис. 3. Діаграма залежності вмісту кисню в атмосфері за T.W. Lyons [2] (а) і величин $\delta^{18}\text{O}$ CO_2 флюїдних включень (б) від віку

Au-Fe тип руд (3000–2700 млн років); 4) Балка Широка, Au-Ag-Pb-Zn тип руд (3000–2500 млн років) – Чортотлицької зеленокам'яної структури; усі належать до конкської серії архею.

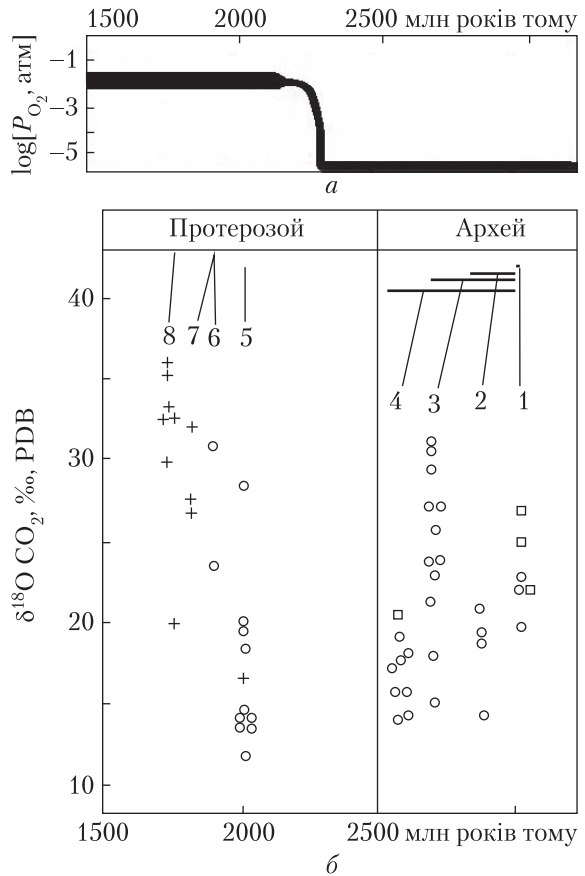
Палеопротерозой. Об'єкти палеопротерозойського віку представлені: 5) Східно-Юрійвським родовищем золота золото-кварцової малосульфідної формації (2000 млн років); а також родовищами урану альбітитої формації: 6) Новокостянтинівським (1835–1800 млн років), 7) Ватутінським (1800 млн років) і 8) Северинівським (1750 млн років), усі в межах чечеліївської світи інгуло-інгулецької серії.

Обговорення результатів. Зміна мольної частки CO_2 і його ізотопного складу кисню та вуглецю в гідротермальних флюїдах мінералоутворення докембрійських родовищ (Au, U) у часі наведена на рис. 1–3. Як видно з рис. 1, 2, у протерозойських родовищах мольна частка CO_2 і показник $\delta^{13}\text{C}$ нижчі, а частка органічної складової значно вища, на що вказують значення $\delta^{13}\text{C}$ у флюїді. Також ці результати свідчать про те, що зниження концентрації CO_2 у флюїді мінералоутворення відбулося раніше початку збільшення вмісту кисню в атмосфері. Згідно з даними рис. 1, зниження мольної частки CO_2 в архейських флюїдах мінералоутворення родовища Балка Широка почалося не пізніше 2700 млн років. Тобто зниження кількості CO_2 у флюїді мінералоутворення не можна пов'язати з початком широкого розвитку кисневого фотосинтезу, ми вважаємо, що не менш важливими були зміни умов седиментогенезу.

Відповідно до геологічних і палеомагнітних даних [6], у неоархеї (~2700 млн років) відбулась інтенсифікація процесів взаємодії кори та мантії і з'явився перший суперконтинент Кенорленд, а в океанічній корі вперше виник серпентинітовий шар, головний і постійно відновлюваний резервуар зв'язаної води в земній корі. Швидке видалення з атмосфери вуглекислого газу і падіння загального атмосферного тиску пов'язано з гідратацією ультраосновних порід, яка супроводжується поглинанням вуглекислого газу і його зв'язуванням у карбонатах, наприклад, за реакцією



Стосовно атмосферного тиску в докембрії існують досить суперечливі оцінки. Згідно з [7], первинна атмосфера Землі була захоплена гравітаційним полем нашої планети безпо-



середньо з протопланетної хмари ще в процесі акреції планет. Передбачається, що в цьому випадку маса такої атмосфери могла досягати 10^{25} – 10^{26} г, тобто маси континентальної кори $2,25 \cdot 10^{25}$ г (!), а тиск у земній поверхні набагато перевищував 10^4 бар (атм).

За оцінкою О.Г. Сорохтіна з С.А. Ушаковим [8], якби з карбонатів виділився весь вуглекислий газ, то його парціальний тиск в атмосфері зараз досягав би 90–100 атм, тобто атмосферний тиск був би таким, як і на Венері. Однак за їхньою ж оцінкою 2700 млн років назад реально тиск становив 6 атм, а до 2500 млн років впав приблизно до 1 атм.

Автори дослідження відбитків дощових крапель у туфах супергрупи Вентерсдорп, Південна Африка, обмежують поверхневу щільність повітря 2700 млн років назад до рівня, який, як мінімум, був удвічі меншим за сучасний тиск [9].

Як показав Х.П. Тейлор, в геотермальних водах превалює метеорна складова [10]. Насиченість метеорної води вуглекислотою залежить від концентрації останньої в атмосфері та атмосферного тиску. Ми вважаємо (з усією умовністю такого підходу), що мольна частка CO_2 у гідротермальному флюїді мінералоутворення певною мірою корелює з атмосферним тиском. Дійсно, як вже відзначалося [8], атмосферний тиск у археї був підвищеним, а за нашими даними (рис. 1) мольна частка CO_2 у газово-рідких включеннях (ГРВ) архею характеризується максимальними значеннями. Тому можна припустити, що впродовж 3000–1750 млн років атмосферний тиск міг коливатися: у 13-кратному розмірі згідно з максимальними значеннями мольної частки CO_2 у флюїді – від 0,65 до 0,05 (таблиця), це близько до співвідношення тиску за оцінками деяких дослідників (6 атм/0,5 атм = 12 разів) [8, 9]; згідно із середніми значеннями мольної частки CO_2 у флюїді – від 0,246 до 0,016 (див. таблицю), співвідношення тиску змінювалося у 15-кратному розмірі, що дещо перевищує наведені оцінки.

Гідратація ультраосновних порід, за даними [8], супроводжується поглинанням і зв'язуванням у карбонатах вуглекислого газу, а також видаленням його з атмосфери і падінням атмосферного тиску з 6 атм у археї до ≈ 1 атм на початку палеопротерозою.

Поглинання CO_2 супроводжувалося падінням атмосферного тиску і збільшенням освітлення поверхні сонячним світлом. Автори роботи [11] припускають, що це сприяло розвитку фотосинтезу, який був необхідний для захисту бактерій від збільшення ультрафіолетового випромінювання.

За Е.М. Галімовим [12], вуглець метаморфічних порід є переважно осадовим. Припущення про зв'язок зовнішніх оболонок Землі (атмосфери, гідросфери, земної кори) підтверджують результати наших досліджень флюїдів мінералоутворення родовищ урану та золота [5]. Встановлена еволюція флюїдних систем у докембрії не суперечить даним інших наукових джерел. Ми вважаємо, що вивчені процеси та об'єкти Українського щита належать до єдиного планетарного циклу.

Насиченість флюїдів CO_2 залежить як від карбонатуутворення, так і від накопичення та перетворення органічної речовини. Карбонати помітно еволюціонували в історії докембрії планети. Уявлення про їх кількість у археї суперечливі, але більшість дослідників відмічає малу розповсюдженість карбонатів, що вказує на агресивність вод гідросфери з низьким рН. Вуглекисла атмосфера архею також не сприяла осадженню карбонатів.

В архейських родовищах (див. рис. 1) мольна частка CO_2 становить 0,005–0,64, кількість органічного вуглецю в породах архею не перевищує 0,02–0,03 % при вмісті валового

(в основному, карбонатного) вуглецю 1,6–4,9 %. У протерозойських родовищах мольна частка CO₂ і показник δ¹³C нижчі (див. рис. 1, 2), а частка органічної складової значно вища, на що вказують більш від’ємні значення δ¹³C у флюїді.

У кінці архею і на початку раннього протерозою різко впала концентрація вуглекислого газу в атмосфері, а в гідросферу надходили величезні маси магнезійно-кальцієвих карбонатів і утворилися найпотужніші товщі хемогенних та органогенних карбонатних порід, описані для більшості докембрійських утворень світу. Отримані нами результати також показують зниження мольної частки CO₂ у пізньоархейських і ранньопротерозойських флюїдах. Водночас треба відзначити збільшення внеску органічної складової в CO₂ у ранньопротерозойських флюїдах. Згідно з результатами дослідження ізотопного складу карбонатного та органічного вуглецю [13, 14], починаючи, як мінімум, з 3500 млн років відносна пропорція відновленого і окисненого вуглецю (відповідно 1 : 4) не змінювалася, тобто маса органічного вуглецю була співмірною з масою сучасної органічної речовини. Разом з тим у флюїді архею внесок органічного вуглецю відсутній або мінімальний (див. рис. 1), показник δ¹³C флюїду практично повністю збігається зі значеннями для карбонатів архею, наведеними М. Шидловським [14], лише в протерозої спостерігається помітне збільшення у флюїді вмісту легкого вуглецю ¹²C, притаманного органічній складовій. На нашу думку, це відбулося за рахунок окиснення органіки завдяки підвищенню в протерозої вмісту кисню в атмосфері, обумовленому появою фотосинтезу. З позицій геохімічного балансу, вважаючи масу валового вуглецю Землі постійною, можна розрахувати δ¹³C_{вал} = -26 · 1/(1 + 4) + 0 · 4/(1 + 4) = -5,2 ‰, приймаючи значення, характерні для фанерозою: δ¹³C_{орг} = -26 ‰; δ¹³C_{карб} = 0 ‰; δ¹³C_{орг} : δ¹³C_{карб} = 1 : 4. З цього розрахунку випливає, що зі збільшенням кількості органічного вуглецю (наприклад, через відсутність окиснення) у карбонатному вуглеці підвищується вміст важкого ізотопу ¹³C. Тому додатні значення δ¹³C вуглецю CO₂ можна вважати за непряме підтвердження наявності біологічного життя в археї.

Порівняння мольної частки CO₂ у флюїді мінералоутворення родовищ урану і золота Українського щита з оцінками атмосферного тиску

Номер родовища	Вік родовища, млн років	Мольна частка CO ₂		Атмосферний тиск за даними літератури, атм
		Максимальні значення	Середні значення	
—	4500	—	—	10 ⁴ [7]
—	> 3000	—	—	90–100 [8]
1	3042	0,60	0,246	—
2	3000–2800	0,25	0,197	—
3	3000–2700	0,65	0,171	6 [8]; <0,5 [9]
4	3000–2550	0,18	0,100	1 [8]; <0,5 [9]
5	2000	0,23	0,120	—
6	1835–1800	0,05	0,016	—
7	1800	0,25	0,092	—
8	1750	0,21	0,082	—

* Номери родовищ див. на рис. 1.

Основна маса води гідросфери зосереджена в океані, тому її ізотопний склад гідротермальних флюїдів пов'язаний саме з океаном [10]. Нами не виявлено відмінностей ізотопного складу водню води флюїду ГРВ архею і протерозою [5]. Це вказує на те, що між археєм і протерозоєм помітних змін у масі та ізотопному складі водню води океану не відбувалося. С. Савін і С. Епштейн [15] вважають, що процеси седиментації не могли спричинити помітну зміну ізотопного складу кисню і водню води океану за всю історію Землі. Отже, зміни в ізотопному складі кисню води флюїду ГРВ між епохами не пов'язані зі змінами води океану, а зумовлені іншими процесами. На нашу думку, найбільш імовірним поясненням підвищення вмісту ^{18}O в CO_2 флюїду в протерозої відносно архею (див. рис. 3) є зниження в протерозої мольної частки CO_2 (див. рис. 1). Альтернативне пояснення збільшення вмісту важкого кисню в CO_2 флюїду полягає в збагаченні зони літогенезу, обумовленого зміною взаємодії кори і мантії, карбонатами з підвищеним вмістом ^{18}O . Але це здається менш імовірним, зважаючи на більш пізнє карбонатутворення відносно польових шпатів.

Висновки.

1. У протерозойських родовищах порівняно з архейськими мольна частка CO_2 і показник $\delta^{13}\text{C}$ нижчі, а частка органічної складової значно вища.

2. Зменшення вмісту вуглекислого газу в гідротермальному флюїді мінералоутворення докембрію відбулося раніше, ніж збільшення вмісту кисню в атмосфері (Велика киснева подія), що, ймовірно, не пов'язано з початком широкого розвитку кисневого фотосинтезу.

3. Мольна частка CO_2 у флюїді мінералоутворення певною мірою корелює з атмосферним тиском.

4. Виявлене зменшення вмісту вуглекислого газу в гідротермальному флюїді мінералоутворення раннього докембрію збігається з утворенням товщ карбонатів.

5. Збільшення вмісту легкого ізотопу вуглецю в гідротермальному флюїді мінералоутворення палеопротерозою, ймовірно, відбулося завдяки окисненню органічної речовини, обумовленому появою фотосинтезу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Holland H.D. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. **66**. P. 3811–3826. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00950-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00950-X)
2. Lyons T.W., Reinhard C.T., Planavsky N.J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*. 2014. **506**. P. 307–315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>
3. Valley J.W., Lackey J.S., Cavosie A.J., Clechenko C.C., Spicuzza M.J., Basei M.A.S., Bindeman I.N., Ferreira V.P., Sial A.N., King E.M., Peck W.H., Sinha A.K., Wei C.S. 4.4 billion years of crustal maturation: oxygen isotope ratios of magmatic zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2005. **150**. P. 561–580. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0025-8>
4. Летников Ф.А. Флюиды в магматических процессах. Москва: Наука, 1982. С. 242–253.
5. Гончарук В.В., Фомин Ю.А., Деміхов Ю.Н., Верховцев В.Г. Явление эволюции гидротермальных флюидов минералообразования на границе архей–протерозой. *Химия и технология воды*. 2019. **41**, № 3. С. 249–259.
6. Young G.M. Chapter 2. Precambrian glacial deposits: their origin, tectonic setting, and key role in earth evolution. *Past glacial environments*. 2 ed. Elsevier, 2018. P. 17–45. URL: http://www.sdgs.usd.edu/Pubs/PAPERS_PUBLICATIONS/Past%20Glacial%20Environments%20nd%20Edition%202017/Chapter-2---Precambrian-Glacial-Deposits--Their-Origin--T_2018_Past-Glacial-.pdf

7. Hayashi C., Nakazawa K., Mizuno H. Earth's melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1979. **43**. P. 22–28. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90152-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90152-3)
8. Сорохтин О.Г., Ушаков С.А. Развитие Земли. Москва: Изд-во МГУ, 2002. 506 с.
9. Som S.M., Catling D.C., Harnmeijer J.P., Polivka P.M., Buick R. Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints. *Nature*. 2012. **484**. P. 359–362. <https://doi.org/10.1038/nature10890>
10. Taylor H.P. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.* 1974. **69**. P. 843–883. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.843>
11. Mulikidjanian A.Y., Junge W. On the origin of photosynthesis as inferred from sequence analysis. *Photosynth. Res.* 1997. **51**. P. 27–42. <https://doi.org/10.1023/A:1005726809084>
12. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Москва: Недра, 1968. 226 с.
13. Schidlowski M., Appel P.W.U., Eichmann R., Junge C.E. Carbon isotope geochemistry of the 3.7×10^9 -yr-old Isua sediments, West Greenland: implications for the Archaean carbon and oxygen cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1979. **43**, Iss. 2. P. 189–199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90238-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90238-2)
14. Schidlowski M. Evolution of photoautotrophy and early atmospheric oxygen levels. *Precambrian Res.* 1983. **20**, Iss. 2–4. P. 319–335. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(83\)90079-7](https://doi.org/10.1016/0301-9268(83)90079-7)
15. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1970. **34**, Iss. 1. P. 42–63. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90150-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90150-X)

Надійшло до редакції 27.01.2020

REFERENCES

1. Holland, H. D. (2002). Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, pp. 3811-3826. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00950-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00950-X)
2. Lyons, T. W., Reinhard, C. T. & Planavsky, N. J. (2014). The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 506, pp. 307-315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>
3. Valley, J. W., Lackey, J. S., Cavosie, A. J., Clechenko, C. C., Spicuzza, M. J., Basei, M. A. S., Bindeman, I. N., Ferreira, V. P., Sial, A. N., King, E. M., Peck, W. H., Sinha, A. K. & Wei, C. S. (2005). 4.4 billion years of crustal maturation: oxygen isotope ratios of magmatic zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 150, pp. 561-580. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0025-8>
4. Letnikov, F. A. (1982). Fluids in magmatic processes (pp. 242-253). Moscow: Nauka (in Russian).
5. Goncharuk, V. V., Fomin, Yu. A., Demikhov, Yu. N. & Verkhovtsev, V. G. (2019). Phenomenon of evolution of hydrothermal fluids of mineral formation at the Archaean Proterozoic boundary. *Khimiia i Tekhnolohiia Vody*, 41, No. 3, pp. 249-259 (in Russian).
6. Young, G. M. (2018). Chapter 2. Precambrian glacial deposits: their origin, tectonic setting, and key role in earth evolution. In *Past glacial environments*. 2 ed. (pp. 17-45). Elsevier. Retrieved from http://www.sdg.usd.edu/pubs/PAPERS_PUBLICATIONS/Past%20Glacial%20Environments%202nd%20Edition%202017/Chapter-2---Precambrian-Glacial-Deposits--Their-Origin--T_2018_Past-Glacial-.pdf
7. Hayashi, C., Nakazawa, K. & Mizuno, H. (1979). Earth's melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 43, pp. 22-28. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90152-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90152-3)
8. Sorokhtin, O. G. & Ushakov, S. A. (2002). Earth evolution. Moscow: Izd-vo MGU (in Russian).
9. Som, S. M., Catling, D. C., Harnmeijer, J. P., Polivka, P. M. & Buick, R. (2012). Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints. *Nature*, 484, pp. 359-362. <https://doi.org/10.1038/nature10890>
10. Taylor, H. P. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, 69, pp. 843-883. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.843>
11. Mulikidjanian, A. Y. & Junge, W. (1997). On the origin of photosynthesis as inferred from sequence analysis. *Photosynth. Res.*, 51, pp 27-42. <https://doi.org/10.1023/A:1005726809084>
12. Galimov, E. M. (1968). Geochemistry of stable carbon isotopes. Moscow: Nedra (in Russian).
13. Schidlowski, M., Appel, P. W. U., Eichmann, R. & Junge, C. E. (1979). Carbon isotope geochemistry of the 3.7×10^9 -yr-old Isua sediments, West Greenland: implications for the Archaean carbon and oxygen cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, Iss. 2, pp. 189-199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90238-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90238-2)

14. Schidlowski, M. (1983). Evolution of photoautotrophy and early atmospheric oxygen levels. *Precambrian Res.*, 20, Iss. 2-4, pp. 319-335. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(83\)90079-7](https://doi.org/10.1016/0301-9268(83)90079-7)
15. Savin, S. M. & Epstein, S. (1970). The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, Iss. 1, pp. 42-63. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90150-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90150-X)

Received 27.01.2020

Ю.Н. Деміхов, Ю.А. Фомін, В.Г. Верховцев,
В.В. Покалюк, Н.Н. Борисова

ГУ “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины”, Киев
E-mail: y_demikhov@ukr.net

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩЕГО ФЛЮИДА В РАННЕМ ДОКЕМБРИИ ЗЕМЛИ

На основании результатов экспериментального изотопно-геохимического изучения флюида газовой-жидких включений в минералах раннедокембрийских месторождений золота и урана Ингульского мегаблока и Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области Украинского щита на рубеже архей—протерозой в гидротермальных минералообразующих флюидах установлено уменьшение содержания углекислого газа и легкого изотопа углерода в нем. Мольная доля CO_2 в минералообразующих флюидах в определенной степени коррелирует с атмосферным давлением. Эволюция внешних оболочек Земли на границе архей—палеопротерозой, которая глобально проявилась изменением атмосферы с бескислородной на кислородную и снижением содержания углекислого газа, была сопоставлена с изменением эндогенных процессов формирования рудо- и гидротермальных минералообразующих флюидов. Увеличение содержания кислорода в атмосфере докембрия произошло позже уменьшения содержания углекислого газа в минералообразующем флюиде. Повышение в минералообразующем флюиде палеопротерозоя содержания легкого изотопа углерода, вероятно, было обусловлено окислением органического вещества в связи с появлением фотосинтеза.

Ключевые слова: архей, протерозой, месторождения урана и золота, флюиды минералообразования, газовой-жидкие включения, изотопный состав, Украинский щит.

Yu.N. Demikhov, Yu.A. Fomin, V.G. Verkhovtsev,
V.V. Pokalyuk, N.N. Borisova

Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv
E-mail: y_demikhov@ukr.net

MODIFICATION OF THE HYDRO-THERMAL MINERAL-FORMING FLUID COMPOSITION IN THE EARLY PRECAMBRIAN OF THE EARTH

Based on the experimental isotope-geochemical study of the fluid of gas-liquid inclusions in the minerals of the Early Precambrian deposits of gold and uranium of the Ingul megablock and Srednepidneprovsk granite-greenstone belts of the Ukrainian shield, a decrease in the content of carbon dioxide and light carbon dioxide is found in hydrothermal mineral-forming fluids at the Archaean-Proterozoic boundary. The molar part of CO_2 in mineral-forming fluids to a certain extent correlates with atmospheric pressure. The evolution of the Earth's outer shells at the Archaean-Paleoproterozoic boundary, which was manifested globally by a change in the atmosphere from oxygen-free to oxygen and a decrease in carbon dioxide content, is compared with a change in the endogenous processes of the formation of ore-and mineral-forming hydrothermal fluids. An increase in the oxygen content in the Precambrian atmosphere occurred later than a decrease in the carbon dioxide content in the mineral-forming fluid. An increase in the content of the light carbon isotope in the Paleoproterozoic mineral-forming fluid was probably due to the oxidation of organic matter due to the appearance of photosynthesis.

Keywords: Archaean, Proterozoic, uranium and gold deposits, mineral fluids, gas-liquid inclusions, isotope composition, Ukrainian Shield.