

Сера в процессе эволюции урановых месторождений альбититовой формации (Кировоградский мегаблок)

Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н.

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

Рассмотрены особенности распределения серы в месторождениях ураноносных альбититов, формы её нахождения и вопросы ее эволюции, в том числе и изотопной, а также поведение серы в условиях гипергенеза и гидросферы.

Введение. В составе урановорудных альбититов сера является второстепенным элементом, поэтому в обширной научной литературе, посвященной указанным образованиям, упоминаний о ней практически нет. Исключение составляют лишь изотопные исследования альбититовых месторождений, где сере уделяется больше внимания [3, 4, 6], что обусловлено возможностью использования изотопных соотношений её для генетических целей. Но даже в этих работах информация, как правило, ограничивается сравнением значений значений $\delta^{34}\text{S}$ пирита в системе альбититов и вмещающих их пород и некоторыми объяснениями полученных изотопных тенденций.

Между тем, изучение особенностей поведения серы в системе ураноносных альбититов может иметь важное значение как с точки зрения разработки генетических моделей этих образований, так и в ходе исследования экосистем при разрушении месторождений (природный гипергенез и промышленная разработка). В частности, присутствие в породах сульфидов (особенно пирита), как известно [1, 11], весьма способствует усилиению кислотной реакции природных вод в зоне гипергенеза и последующего выноса металлов (включая уран), что может приводить к формированию поверхностных их концентраций и к загрязнению окружающей среды. Еще интенсивнее такие процессы могут происходить в условиях значительного накопления промышленных отходов.

В предлагаемой статье рассмотрены особенности распределения серы в рудах и рудовмещающих породах ураноносных альбититов, охарактеризованы формы её нахождения; вопросы эволюции серы, в том числе и изотопной, в процессе формирования месторождений, а также её поведение в условиях гипергенеза и гидросферы.

Учитывая достаточно подробную характеристику урановых месторождений альбититовой формации Украинского щита в относительно недавно изданной монографии [3], отражающей, в том числе, и представления авторов, ограничимся в настоящей статье несколькими замечаниями.

Включенные в настоящую разработку объекты являются весьма типичными в составе важнейших в промышленном отношении тектоно-метасоматических зон и занимают разное положение относительно гранитно-купольных структур Кировоградского мегаблока. Кировоградская зона (восточное обрамление) представлена Севериновским, Мичуринским, Юрьевским и Северо-Коноплянским; Звенигородско-Анновская зона (западное обрамление) – Ватутинским; Центрально-Украинская зона (непосредственно в гранитах) – Новоконстантиновским месторождениями (рис. 1). Объекты первых двух геологически связаны с гранит-мигматит-гнейсовыми толщами, исходным материалом для которых служат гнейсы чечелеевского литолого-стратиграфического уровня (ранний протерозой) [7], в той или иной степени гранитизированные, включая относительно небольшие тела гранитоидов кировоградского типа. Новоконстантиновское месторождение залегает в новоукраинских гранитах (гнейсы сохранились в виде реликтов), в северной части соответствующего массива вблизи контакта последнего с гранитами-рапакиви Коростенского plutона. Урановорудные зоны всех перечисленных месторождений

укладываются в следующую систему: гнейсово-ультраметаморфический эдукт, в том числе сингранитизационные кварц-микроклиновые метасоматиты (микроклиниты) – хрупкие деформации (милонитизация, катаклаз) с последующим диафторезом пород – альбититы в основном хлорит-эпидотового и эгирин-рибекитового состава с бедной урановой минерализацией – локальные хрупкие деформации с наложенными продуктивными минеральными ассоциациями – пострудная жильная минерализация.

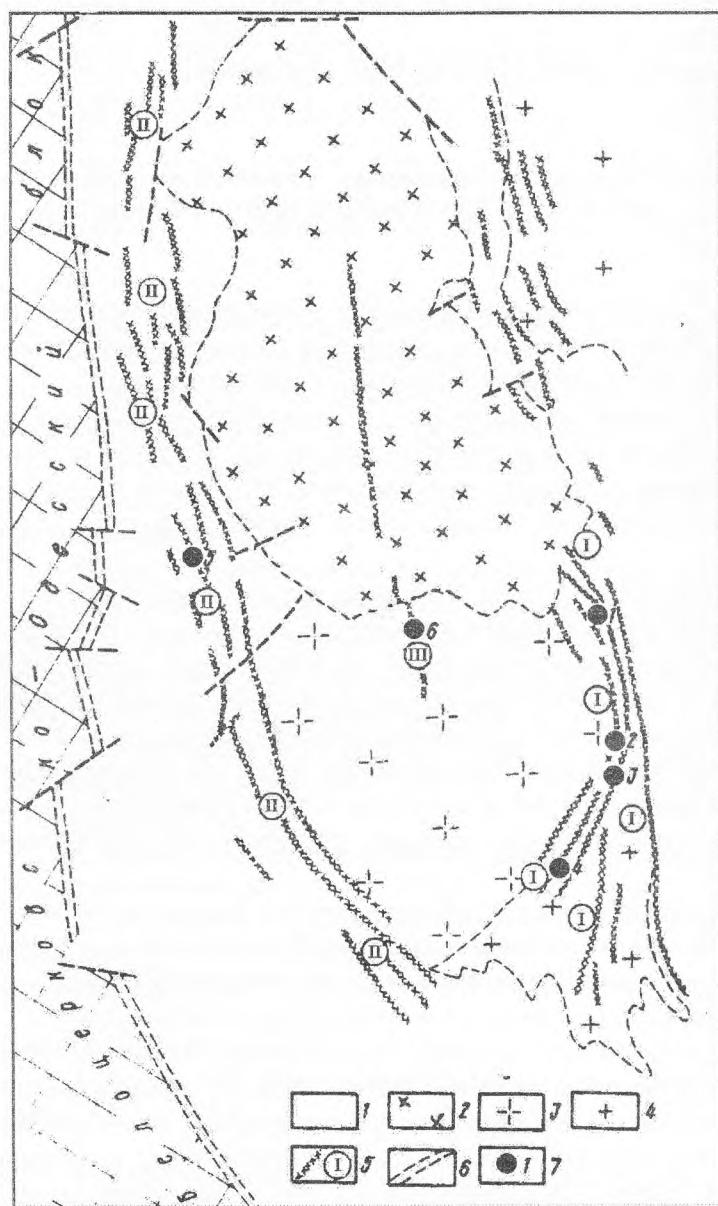


Рис. 1. Схема расположения тектонометасоматических зон и урановых месторождений альбититовой формации относительно гранитно-купольных структур Кировоградского мегаблока Украинского щита. Основа по А.Н. Комарову, Л.А. Черкашину [5]. 1 – гранит-мигматит-гнейсовая толща, 2 – Коростенский plutон: граниты-рапакиви, анортозиты, 3 – Новоукраинский массив: граниты, 4 – Кировоградский комплекс: граниты, 5 – тектонометасоматические зоны: I – Кировоградская, II – Звенигородско-Анновская, III – Новоконстантиновская, 6 – глубинный разлом, разделяющий Кировоградский и Белоцерковско-Одесский блоки Украинского щита, 7 – месторождения урана: Севериновское (1), Мичуринское (2), Северо-Коноплянское (3), Юрьевское (4), Ватутинское (5), Новоконстантиновское (6).

Содержание серы в породах эдукта и урановых рудах. Содержание серы (общей и по формам) определяли в разных лабораториях и, по большей части, в разных образцах (табл. 1). Несколько образцов проанализировано обоими методами (рис. 2). В исходных породах (гнейсах, мигматитах, гранитоидной лейкосоме), а также микроклинитах (альбитизированных) при разном количестве, но более или менее равномерном распределении сульфида (пирита) расхождение между определениями составляет 5–20 % (в одном образце 28 %). В диафторитах и альбититах с диафторитовой основой расхождение увеличивается (35–39 %), достигая в 80 %, в связи с неравномерностью распределения пирита. Так, в образце с максимальным расхождением (80 %) пирит формирует гнезда различного размера в участках интенсивного катаклаза и диафтореза. Если исключить этот образец из подсчета, то оба метода позволяют получить одинаковые средние содержания (0,043 %). Т. е., основной (начальной) причиной нарушения равномерности в распределении серы служит предальбититовый объемный катаклаз и диафторическое преобразование пород.

Распределение серы вrudовмещающих породах и альбититовых рудах изучено нами на примере Севериновского месторождения (табл. 1). Содержание элемента (Собщ) в отдельных образцах месторождения (всего 49 образцов) варьирует в широких пределах (от 0,005–0,006 до 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 Новоконстантиновское).

Таблица 1. Распределение серы в урановорудных альбититах Севериновского месторождения

Выборка	Сера суммарная			Сера по формам				
	Число проб	Собщ., %		Число проб	S сульфид., %		SO ₃ -ион, %	
		интервал	среднее		интервал	среднее	интервал	среднее
1	12	0,010–0,395	0,089	3	0,03–0,07	0,043	сл	сл
2	7	0,005–0,064	0,035	1	0,02	0,02	0,01	0,01
3	10	0,006–0,074	0,039	4	0,02–0,32	0,105	сл	сл
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	0,94	2	0,12–0,22	0,17	до 0,01	0,005

Примечание. Выборки: 1 – вмещающие породы (гнейсы, мигматиты, граниты, пегматиты), 2 – микроклиниты, 3 – диафторированные породы, диафториты, 4 – альбитизированные породы, 5 – альбититы безрудные, 6 – альбититы слабо рудные, 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 им. Н.П. Семененко НАН Украины.

гнейсах), а также безрудных и слаборудных альбититах. Кларк серы, по А.П. Виноградову (1962), составляет 0,047 %, т. е. в среднем по месторождению количество серы близко к кларку. Наиболее высокой концентрацией серы характеризуются исходные породы чечелеевского литолого-стратиграфического уровня (0,010–0,395 %), дайковые диабазы и диабазовые порфириты (0,032–0,466 %), также участвующие в щелочном метасоматическом процессе. Учитывая определения серы по формам, эти значения концентрации могут быть и выше. При эксплуатации альбититовых месторождений сера в основном накапливается (или будет накапливаться) в промышленных отходах.

Формы нахождения серы в ураноносных альбититах. Проведенные исследования (32 образца) позволяют достаточно уверенно выделить в минералообразующей системе Севериновского месторождения две формы серы: сульфидную и сульфатную. Первая преобладает во

всех типах пород и руд, а в породах субстрата, включая доальбититовые метасоматические продукты (микроклиниты) и диафториты, фактически является единственной. Вторая форма, генетически связанная с процессом альбитизации, 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 SO₃ на уровне следов, до 0,01 % в единичных образцах (табл. 1). В альбитизированных породах и альбититах концентрация сульфидной серы (участками) возрастает до 0,61–0,82 %, наряду с ней появляется довольно устойчивая примесь SO₃ (до 0,09 %).

Из сульфидов преобладающим, часто единственным, минералом является кристаллический пирит в виде вкрапленности разных размеров, гнезд и прожилков.

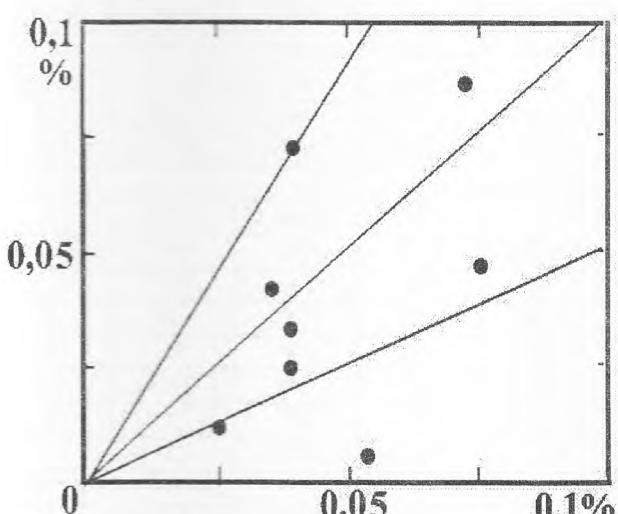


Рис. 2. Месторождение Севериновское. Сопоставление результатов определения серы химического анализа в разных лабораториях. По вертикали – содержание серы общего, определенное в рамках полного силикатного анализа пород и руд (лаборатория ГОК, Желтые Воды), по горизонтали – содержание суммарной серы (сульфидной и сульфатной форм) по данным лаборатории ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины

Таблица 2. Геохимическая характеристика пиритов Севериновского месторождения

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

Примечание: концентрация элементов в монофракциях пирита определена на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-8500 (С.В. Кузенко) с отклонением результатов от данных заводских стандартов на пиритовой основе не более $\pm 5\%$. Номера выборок соответствуют номерам в табл. 1.

Геохимическая характеристика его (по 36 монофракциям) приведена в табл. 2, из которой следует, что распределение элементов-примесей в пирите месторождения, в силу ряда факторов, крайне неравномерно.

Прежде всего, привлекает внимание повышенная золотоносность пирита диафторитов, иногда слабо альбитизированных. Золото (до 2,2 г/т) корреляционно связано с Ni и Co ($r_{Au-Ni} = +0,48$; $r_{Au-Co} = +0,60$; $r_{Co-Ni} = +0,65$), частично с Ag (до 5 г/т), что может свидетельствовать о генетической общности перечисленных элементов в пирите, с возможной последующей их регенерацией. Не исключено присутствие в составе пирита (особенно диафторитов) тонких включений минералов, обогащенных Ni и Co, в частности, пирротина, характерного для исходных пород, а также самородной формы Au. Самородное золото (Au 80,8–93,7; Ag 7,0–19,3 %) в ассоциации с пиритом, в частности, обнаружено нами на соседнем (Северо-Коноплянском) участке. Графически (рис. 3) установлена также зависимость между содержанием Au и изотопным составом S в пирите, демонстрирующая отчетливую тенденцию преимущественного накопления золота именно в диафторитовой генерации пирита с серой, имеющей изотопный состав, близкий к составу серы троилитовой фазы метеоритов [6]. Анализируя график, отметим также небольшое, но достаточно устойчивое повышение золотоносности пиритов в составе урановых руд (рудных альбититов).

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 связан ванадийсодержащий пирит (в отдельных образцах до 10–25 г/т V, в табл. 2 не показан). Наличие всех перечисленных сульфидов в породах и рудах месторождения подтверждено минераграфическими исследованиями.

К третьей группе относится радиогенная добавка Pb в пирите урановых руд. Аналитически уран в монофракциях пиритов не определяли, но наши исследования с помощью трековой г-радиографии подтвердили повышенную ураноносность (в сорбционной форме) пиритов в альбититах Севериновского и Ватутинского месторождений. Показательным с точки зрения присутствия в разных генерациях пирита разного свинца стало 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 свинец, связанный с включениями галенита (подтверждено минераграфическими наблюдениями), относится к нормальному, во втором – к радиогенному типам.

Сульфатная форма серы представлена баритом. По данным анализа монофракций микроклина и альбита (табл. 3) рассчитан коэффициент корреляции между SO_3 и Ba, показавший высокий уровень положительной связи ($r = +0,74$; критическое значение r при $n = 13$ и

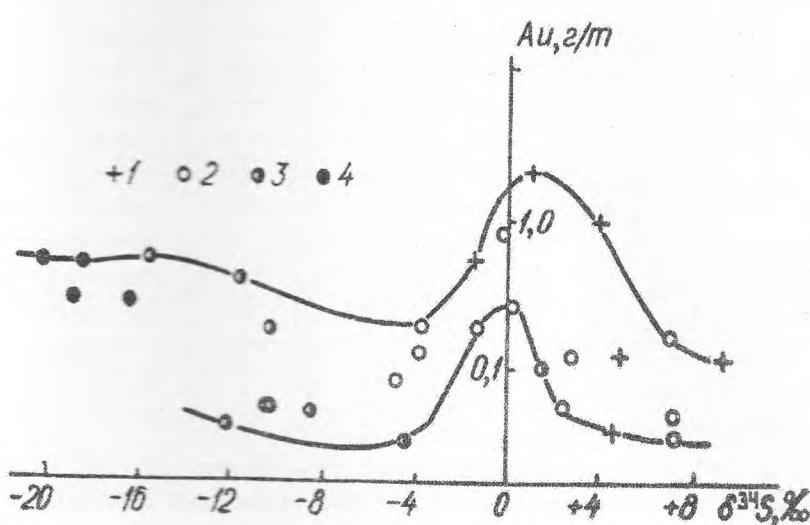


Рис. 3. Зависимость между содержанием золота и изотопным составом серы в пирите диафторитов и натриево-карбонатных метасоматитов. Монофракции пирита: 1 – диафторированных пород, диафторитов; 2 – альбитизированных диафторитов; 3 – альбититов; 4 – постальбититовых жил

$q = 0,05$ составляет $+0,55$ [2]), что говорит о присутствии в составе полевых шпатов тонких включений именно барита. Примесь этого минерала обнаружена и в ходе лабораторного выделения монофракций пирита в альбититах. Как известно, характерной изоморфной примесью в баритах служит стронций, возможно образование твердого раствора барит-целестин. В нашем случае (при довольно высокой концентрации Sr) нельзя исключить такой примеси вплоть до формирования бариоцелестина, хотя величина коэффициента корреляции 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 в первичных породах и рудах кальциевой формы сульфатов. С учетом весьма характерной примеси бария в щелочных полевых шпатах, где он обычно изоморфно замещает калий (натрий), 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 Ba. Следовательно, формирование барита по отношению к исходным полевым шпатам вторично и присуще именно натриевому метасоматозу.

Эволюция серы в процессе формирования ураноносных альбититов. Интересно отметить совпадение скачкообразного увеличения содержания SO_3 (до 0,2 %), и соответственно баритовой составляющей, в составе реликтового микроклина в альбитизированном микроклините с таким же резким изотопным облегчением серы пирита ($\delta^{34}\text{S}$ до $-15,8\text{\textperthousand}$) в аналогичных альбитизированных породах. Оба геохимических параметра минералообразующей системы несомненно связаны с окислительными условиями процесса 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 и проявляется по-разному (табл. 4), и объясняется многократным переотложением исходного пирита в обстановке повышения фугитивности кислорода щелочных метасоматических растворов [3, 4].

Судя по приведенным данным относительно форм серы, именно в таких условиях, т. е. при участии окислительных растворов, происходило ее изотопное фракционирование 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 .

Таблица 3. Содержание SO_3 , Ba, Sr и CaO в полевых шпатах Севериновского месторождения

Номер п/п	Номер образца	Номер выборки	Порода	SO_3 , %	Ba, г/т	Sr, г/т	CaO, %
Микроклин							
1	16	4	Альбит-микроклиновая порода	0,03	630	253,3	0,65
2	67	2	Микроклинит	0,03	2500	278,8	0,52
3	84	3	Диафторит микроклинита	0,02	320	319,9	0,26
4	220	2-3	Диафторированный микроклинит	0,07	630	296,7	0,19
5	226	4	Альбитизированный микроклинит	0,2	3200	255,5	0,96
6	258	2-3	Диафторированный микроклинит	0,02	200	66,7	0,37
7	266	2-3	Диафторированный микроклинит	0,03	120	32,6	0,17
Альбит							
1	12	5	Альбитит безрудный	0,07	1200	101,3	0,95
2	61	5	Альбитит безрудный	0,03	120	94,9	0,9
3	122	5	Альбитит безрудный	0,02	400	161,4	1,57
4	131	7	Альбитит рудный	0,04	200	155,4	2,36
5	207	5	Альбитит безрудный	0,03	120	186,7	1,97
6	270	6	Альбитит слаборудный	0,05	250	124,4	1,25

Примечание. Содержание SO_3 и CaO в минералах определено химическим методом, Ba – приближенно количественным спектральным, Sr – на установке АРФ-6. Номер выборки см. в табл. 1.

Эволюция серы, однако, не ограничивается указанным перераспределительным механизмом. Кроме того, нами [3] отмечено появление в минералообразующей системе пиритов с серой, близкой по изотопному составу к метеоритному стандарту, т. е. предположительно глубинного происхождения. Такие пириты, как отмечалось выше, установлены в участках диафтореза, связанного с зонами предальбититовых хрупких деформаций (катаклизы, милонитизации), а также в рудных альбититах, сложенных продуктивными минеральными ассоциациями, тоже с проявлением (хотя и более локальным) предрудных хрупких деформаций.

В целом эволюция серы в процессе формирования альбититовых месторождений, по нашим представлениям, не была одноактной и, в зависимости от тектоно-метасоматической активизации, происходила следующим образом.

Сера исходных пород изученных объектов укладывается в общий изотопный диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ от $-2,8$ до $+20,3 \text{ ‰}$, обусловленный принадлежностью эдукта к единому стратиграфическому, возрастному и литолого-geoхимическому уровню, а именно к горизонту существенно биотит-графитовых гнейсов с сульфидной и карбонатной составляющими в составе ингуло-ингулецкой серии раннего протерозоя (чечелевская свита) [7]. Исходные сульфиды представлены тонкозернистым пиритом (мельниковитом) и пирротином (халькопирротином), который в случае переотложения сопровождается индивидуализацией пирротина и халькопирита (иногда с примесью сфалерита). Признаков существенного влияния процессов гранитизации и сингранитизационного метасоматоза на изотопное фракционирование серы не установлено, хотя, вероятно, можно говорить о некоторой ее гомогенизации (сужении диапазона) при незначительном облегчении средних значений на фоне некоторой перекристаллизации и индивидуализации тех же сульфидов [8]. Это предположение, относящееся к общей тенденции [11], подтверждается данными табл. 4 ($\delta^{34}\text{S}$ сульфидов эдукта от $-0,4$ до $+11,7 \text{ ‰}$), с учетом локализации изученных месторождений альбититов преимущественно в гетерогенных толщах гранито-магматитового состава с подчиненным развитием гнейсов, т.е. испытавших значительный ультраметаморфизм.

Предальбититовый катаклизм с широким развитием диафтореза (ретрессивного метаморфизма) сопровождался, во-первых, отчетливым дальнейшим неравномерным перераспределением исходных сульфидов с их индивидуализацией и, соответственно, унаследованием изотопного состава входящей в них серы, во-вторых, появлением генерации пирита с соотношением изотопов серы, близким к метеоритному стандарту. Сюда, в частности, принадлежит золотоносный пирит, максимум Au (2,2 г/т) отвечает значению $\delta^{34}\text{S} = +0,8 \text{ ‰}$ (обр. 198), при общем диапазоне от $-1,0$ до $+7,9 \text{ ‰}$. Вывод о глубинном источнике части серы, входящей в состав диафторитовых пиритов, а также золота согласуется с находкой на Севериновском месторождении в

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

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

Примечание. Мичуринское месторождение — данные О.В. Гнатенко [4]; остальные месторождения — данные Ю.А. Фомина [3].

диафторитах зоны Кировоградского разлома генерации кальцита с углеродом и кислородом, гомогенизованными в рамках значений $\delta^{13}\text{C} = -7,6 \dots -7,0 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O} = +11,0 \dots +14,7 \text{ ‰}$.

Щелочной (натриево-карбонатный) метасоматоз, который привел к формированию альбититов, послужил причиной для интенсивного фракционирования изотопов серы с появлением, наряду с сульфидами, также сульфатной ее формы в виде барита. Резкое (скаккообразное) увеличение содержание в составе серы пирита изотопа ^{32}S проявилось на всех месторождениях, хотя и в разной степени, причем отрицательные экстремальные значения $\delta^{34}\text{S}$ присущи как альбитизированным разностям пород (до $-15,8 \text{ ‰}$) и альбититам безрудным (до $-20,3 \text{ ‰}$), так и альбититам рудным (до $-19,1 \text{ ‰}$). Очевидно, этот процесс, в общем, не зависит от ураноносности альбититов, он присущ именно альбитизации. Барит в количестве, необходимом для изотопного анализа серы, выделить не удалось, судя по литературным данным [11], обычно он обогащен тяжелым изотопом ^{34}S .

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

Пирит постальбититовых жилок и жильных зон содержит облегченную серу ($-20,3 \dots -4,6 \text{ ‰}$), унаследованную от пирита альбититов.

Изотопно-геохимическое сравнение разных объектов демонстрирует их несомненное сходство, обусловленное проявлением описанных выше тенденций при очевидных различиях. Так, судя по изотопным данным табл. 4, в составе рудных альбититов Юрьевского и Мичуринского месторождений отсутствуют (не обнаружены) 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 $+0,2 \text{ ‰}$). В рудах Севериновского месторождения проявлены пириты с серой 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 серы при участии двух ее форм.

Поведение серы в процессе гипергенеза. Исследование поведения серы в коре выветривания (зонах окисления), по сути, сводится к рассмотрению особенностей поведения в этих условиях сульфидов (пирита), а также сульфата (барита), присутствующего, в основном, в составе полевых шпатов.

Что касается барита, то он освобождается из разлагающихся полевых шпатов, но затем может хорошо сохраняться в зоне окисления альбититов, т. к., согласно П.М. Татаринову и др. (1975), практически нерастворим в воде, слабых кислотах и органических соединениях. Сказанное подтверждается, в частности, находками в неоген-четвертичных зонах окисления Мичуринского и Новоконстантиновского месторождений радиобарита [3].

Роль сульфидов, прежде всего пирита, в зоне гипергенеза определяется окислительной либо восстановительной обстановкой последней. В месторождениях урана альбититовой формации проявлены та и другая. Непосредственно в коре выветривания смена условий определяется уровнем грунтовых вод и его изменением. Важнейшее значение в формировании окислительно-восстановительных барьера, кроме того, имеют перекрывающие кору выветривания песчано-глинистые отложения бучакской свиты среднего эоценена с обилием углефицированных растительных остатков (или их отсутствие, связанное с процессами эрозии) [3].

В окислительных условиях (водно-воздушное окисление) пирит (FeS_2) переходит в закисный сульфат железа с параллельным образованием свободной серной кислоты ($\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

Затем, при наличии в системе свободного кислорода, образуются последовательно окисный сульфат железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) и трудно растворимая его гидроокись ($\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$). Дегидратация последней приводит к формированию лимонита или гидрогематита, иногда гематита. Образующаяся при окислении пирита серная кислота может реагировать с пирротином, сфалеритом, халькопиритом и некоторыми другими сульфидами, что усиливает кислотность и сульфатный характер подземных (рудничных) вод. В силу разной растворимости в подкисленной воде сульфатов металлов они в зоне гипергенеза могут геохимически разделяться. Например, цинк в сульфатной форме хорошо растворим в воде и может выноситься за пределы месторождения, тогда как сульфат свинца остается на месте окисления в форме англезита, замещающего галенит. Взаимодействие первичных сульфидов с серной кислотой также сопровождается образованием сероводорода, который легко растворяется в воде и является сильным восстановителем, способствуя осаждению в благоприятных условиях вторичных сульфидов [10, 11].

Детальное исследование вещественного состава руд альбититовых месторождений, включая зоны гипергенеза, подтверждает приведенную выше классическую схему окисления – восстановление сульфидов [3, 5].

По данным И.Г. Минеевой [3, 7], окислительно-восстановительные условия гипергенного минералообразования на объектах неоднократно менялись. Профиль коры выветривания, формировавшийся до палеогеновых отложений, видимо, имел типично окислительный характер. Перекрытие коры выветривания бучакскими терригенно-углистыми отложениями среднего эоценда способствовало смене практически на всем профиле коры окислительной обстановки на восстановительную с образованием наложенных (эпигенетических) минеральных ассоциаций. Особенно обогащены серой участки в кровле коры выветривания на границе с отложениями бучакского яруса, где фиксируется зона интенсивной сульфидизации (вторичного сульфидного обогащения) невыдержанной мощности (0–8 м), сложенная пиритом и марказитом (+халькопирит, сфалерит, галенит), с содержанием суммарной серы до 18 %. Сульфиды развиваются по углистому материалу, частично или полностью его замещая. Глубже (ниже уровня грунтовых вод) проявленна зона сидеритизации с содержанием CO_2 0,6–0,8 %, также с вторичными сульфидами (пирит, марказит) и оксидами (магнетит, мартит, вюстит). В участках сульфидного обогащения, кроме того, установлены самородные медь, висмут, золото, свинец и углеродистое вещество.

Изменение базиса эрозии и выведение верхнего уровня коры выветривания в зону циркуляции грунтовых вод привело к наложению на эпигенетически восстановленные породы более молодого (четвертичного) окисления. В зонах позднего окисления широко развиты гидроокислы Fe, вплоть до гетита и гидрогетита, отмечаются находки сульфатов: гипса, англезита (по галениту) и радиобарита.

Поведение серы в водах. Информация о поведении серы в водах района урановорудных альбититов отсутствует. Исходя из общих соображений [1, 13], можно предположить присутствие этого элемента в слабокислых рудничных водах как в форме сероводорода, так и сульфатиона, а также повышенных количеств многих металлов, в частности Cu, Zn, U, Ra, Mo, V, Ni, Co, Ag и других. По данным Ю.Н. Демихова и Н.А. Викторовой (1978), опробовавших водные источники вблизи Кировограда (северная степная зона, месторождения Севериновское и Мичуринское) ион SO_4^{2-} в тех или иных количествах присутствует в воде 19 источников из 31 (общая минерализация 0,8–3,1 г/л). В районе Севериновского месторождения (с. Подгайцы) вода самоизливающейся скважины с хлоридно-кальциевым составом и общей минерализацией 1,4 г/л содержит H_2S (4 мг/л). Здесь же в некоторых колодцах установлен и ион SO_4^{2-} при повышенной общей минерализации (до 2,8–3,1 г/л). Величина pH вод района альбититовых месторождений (те же авторы) подтверждает преимущественно слабокислую или нейтральную их реакцию (4,5–7), в редких источниках южной части района она слабощелочная (7,5–8).

Согласно А.Б. Туктаровой [5], в центральной части Украинского щита, в районе распространения урановых месторождений альбититовой формации, трещинным водам при общей их минерализации 1–2 г/л присущ сульфатно-гидрокарбонатный состав. Кроме того, отмечается

наличие гидроаномалий в сульфатно-гидрокарбонатном типе вод с минерализацией до 2,7–3,7 г/л, выявивших "не только ореолы с высокой радиоактивностью вод, но также участки с аномальным содержанием сульфатов и низким pH, связанные с процессами окисления сульфидной минерализации... (а также) ореолы элементов-спутников U (Pb, Mo, Cu, Zn, Sn)". Для трещинных вод северо-западной части щита сульфат-ион не характерен, их минерализация существенно ниже (0,1–0,5 г/л). В сторону Приазовья общая минерализация трещинных вод повышается до 2–3 и даже 5 г/л, воды становятся преимущественно хлоридно-сульфатными.

Вообще, для гидротермальных ураноносных растворов обычны высокие концентрации сульфатных ионов и относительно низкие значения сероводорода [14].

Выводы. 1. Содержание серы в породах и рудах Севериновского месторождения варьирует в широких пределах (от 0,005–0,006 до 0,127–0,466 %). В микроклинитах, диафторитах, альбитизированных породах и рудных альбититах оно в среднем несколько ниже кларкового или близко к нему; во вмещающих породах, особенно, гнейсах и дайковых диабазах, а также безрудных и слаборудных альбититах – существенно (в 2–3 раза) выше кларка. Таким образом, при эксплуатации альбититовых месторождений сера в основном накапливается в промышленных отходах.

2. Выделяются две формы серы: сульфидная и сульфатная. Сульфидная сера преобладает во всех типах пород и руд. В породах субстрата, включая доальбититовые метасоматические продукты и диафториты, она является единственной. Сульфатная сера образует устойчивую примесь в альбититах, в том числе рудных их разновидностях. В исходных породах количество сульфидной серы меняется от 0,02 до 0,32 % (максимум в диабазах) при содержании SO_3 на уровне следов, до 0,01 % в единичных образцах. В альбитизированных породах и альбититах концентрация сульфидной серы возрастает до 0,61–0,82 %, одновременно появляется довольно устойчивая примесь SO_3 (до 0,09 %).

3. Изотопное фракционирование серы между этими формами: сульфатом в виде барита с обогащением его тяжелым изотопом ^{34}S и сульфидами (в основном, пиритом) с относительным накоплением в них легкого изотопа ^{32}S присуще именно процессу альбитизации и происходило при участии окислительных растворов. Кроме того, в минералообразующей системе отмечено появление пиритов с серой, близкой по изотопному составу к метеоритному стандарту, вероятно глубинного происхождения. Такие пириты установлены в диафторитах и рудных альбититах зон предальбититовых и постальбититовых хрупких деформаций.

4. Поведение серы в зоне гипергенеза определяется проявлением в участках ураноносных альбититов (Новоконстантиновского и Мичуринского месторождений) окислительных или восстановительных условий минералогии. Барит сохраняется, в основном, в форме радиобарита; кроме того, в зонах молодого окисления отмечаются находки других сульфатов: гипса, англезита (по галениту). Большинство сульфидов в окислительных условиях разлагается, усиливая кислотную реакцию системы и оставляя в участках окисления гидроокислы железа. В восстановительных условиях, возникающих ниже уровня грунтовых вод либо вследствие перекрытия коры выветривания бучакскими терригенно-углистыми отложениями среднего эоцен, формируется зона вторичного сульфидного обогащения с содержанием суммарной серы до 18 %, оксидов железа и некоторых самородных элементов.

5. В водных источниках вблизи Кировограда (северная степная зона, месторождения Севериновское и Мичуринское) сера присутствует в виде сульфат-иона либо сероводорода. Ион SO_4^{2-} обнаружен в воде 19 источников из 31 (общая минерализация 0,8–3,1 г/л). В районе Севериновского месторождения вода самоизливающейся скважины с хлоридно-кальциевым составом и общей минерализацией 1,4 г/л содержит 4 мг/л H_2S . Здесь же в некоторых колодцах установлен и ион SO_4^{2-} при повышенной общей минерализации (до 2,8–3,1 г/л). Воды района альбититовых месторождений, судя по величине pH, преимущественно слабокислые или нейтральные (4,5–7), в редких источниках южной его части – слабощелочные (7,5–8).

1. Белова Л.Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. – М. : Недра, 1975. – 158 с.
2. Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. – М. : Недра, 1975. – 280 с.
3. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я.Н. Белевцев, В.Б. Коваль. – Киев : Наук. думка, 1995. – 396 с.
4. Жуков Ф.И., Гнатенко О.В. Вариации изотопного состава серы сульфидов месторождения урана в альбититах // Докл. АН УССР. – Серия Б. – 1981. – № 4. – С. 9–12.
5. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. Отв. редактор Я.Н. Белевцев. – Киев, 1968. – 763 с.
6. Комаров А.Н., Черкашин Л.А. Редкометалльные тектонометасоматические зоны Украинского щита. – Киев : Наук. думка, 1991. – 180 с.
7. Минеева И.Г. Минералого-геохимические аспекты формирования ураноносных альбититов докембрия // Сов. геология. – 1986. – № 3. – С. 87–93.
8. Фомін Ю.А. Изотопный состав серы и золотоносность пирита в натриево-карбонатных метасоматитах докембрия // Докл. АН УССР. – Серия Б. – 1990. – № 6. – С. 28–31.
9. Фомін Ю.А., Деміхов Ю.Н. Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. – 2008. – № 7. – С. 123–129.
10. Фомін Ю.А., Деміхов Ю.Н. Сульфидная система раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. – 2008. – № 9. – С. 115–120.
11. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. – М. : Мир, 1983. – 200 с.
12. Черепин В.К., Бернатонис В.К. Вторичные процессы в сульфидных и золоторудных месторождениях. – Томск : Изд-во Томск. политехн. ин-та, 1981. – 90 с.
13. Щербина В.В. Основы геохимии. – М. : Недра, 1972. – 296 с.
14. Щербина В.В., Наумов Г.Б. Основные особенности урана, определяющие его геохимию. Основные черты геохимии урана / Под ред. А.П. Виноградова. – М., 1963. – С. 5–27.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто особливості розподілу сірки у родовищах ураноносних альбітитів, форми її знаходження і питання її еволюції, в тому числі ізотопної, а також поведінка сірки в умовах гіпергенезу та гідросфери.

SUMMARY. The peculiarities of sulphur distribution at the deposits of uranium albitites, S-mineral forms and questions of sulphur evolution, including isotope, and also sulphur behavior at the conditions of hypergenesis and hydrosphere were discussed.