

---

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.07.072>

УДК 550.42

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

ДУ “Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”, Київ

E-mail: [y\\_demikhov@ukr.net](mailto:y_demikhov@ukr.net)

## **Флюїди мінералоутворення як індикатор еволюції зовнішніх оболонок раннього докембрію Землі**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України Р.Я. Белєвцевим*

*На підставі ізотопно-геохімічного вивчення флюїду газово-рідких включень зроблено висновок, що еволюція зовнішніх оболонок Землі, яка проявилась у глобальному масштабі зміною газового складу атмосфери з безкисневого на істотно кисневий на рубежі архей – ранній протерозой, привела до зміни ендегенних процесів рудо- і мінералоутворення.*

**Ключові слова:** архей, протерозой, флюїд мінералоутворення, ізотопний склад, родовища золота і урану, зеленокам'яні області, Український щит.

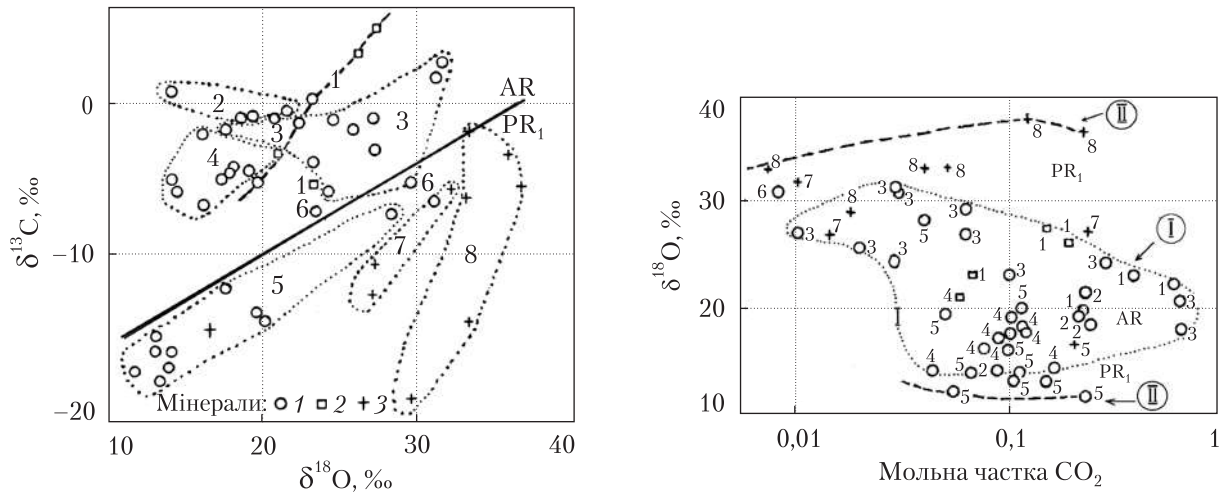
Процесу зміни складу атмосфери на рубежі архею і протерозою Холланд [1] дав назву “Велика киснева подія” (Great Oxigenation Event). Це явище викликає великий інтерес вже понад століття [2, 3].

Автори тривалий час займалися визначенням ізотопного складу водню, кисню і вуглецю газово-рідких включень (ГРВ) в мінералах родовищ золота і урану в діапазоні віку від 2800 до 10 млн років. Дослідження показали незмінність як маси, так і ізотопного складу води океану за цей період [4–6]. Але ізотопний склад вуглецю і кисню компонентів гідротермальних флюїдів зазнав помітних змін на стадії переходу від пізнього архею до протерозою.

Вивчені об'єкти належать до двох мегаблоків Українського щита архейського та ранньпротерозойського віку (3042–1750 млн років), в яких досліджено ізотопний склад О, С і Н ГРВ у кварці, польовому шпаті в системі олігоклаз, ортоклаз–мікроклін–альбіт і піриті (рис. 1–3). Згідно з отриманими даними, ізотопний склад кисню  $\text{CO}_2$  архейських родовищ помітно різниться від протерозойських. Архейські представлені родовищами золота Сурської і Чортомлицької структур Середньопридніпровської граніт-зеленокам'яної області. Протерозойські – родовищами золота і урану Інгульського мегаблока [6–8].

Насиченість флюїдів  $\text{CO}_2$ , пов'язана як з карбонатуванням, так накопиченням і перетворенням органічної речовини. В архейських родовищах (див. рис. 3) молярна частка  $\text{CO}_2$  істотно вища (0,01–0,64), кількість органічного вуглецю у флюїді архею не перевищує 0,02–0,03 % при вмісті валового (в основному карбонатного) вуглецю 1,6–4,9 %.

© Ю.О. Фомін, Ю.М. Деміхов, В.Г. Верховцев, Н.М. Борисова, 2018

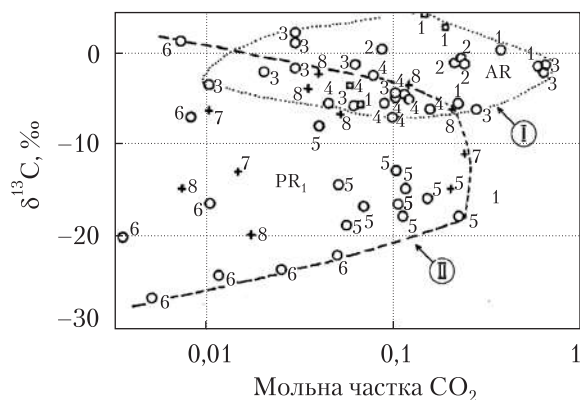


**Рис. 1.** Діаграма залежності величин  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$   $\text{CO}_2$  флюїдних включень у складі мінералів родовищ золота і урану раннього докембрію Українського щита. *Мінерали:* 1 – кварц; 2 – пірит; 3 – польові шпати. Суцільна лінія розмежовує поля архейських і ранньопротерозойських родовищ. *Цифри на малюнку:* архей: 1 – Сергіївське родовище; Au-колчедан тип руд, Сурська структура; 2 – Родовища Сергіївське та Балка Золота, Au-Bi-Te тип руд, Сурська структура; 3 – Балка Широка, Au-Fe тип руд, Чортомлицька структура; 4 – Балка Широка, Au-Ag-Pb-Zn тип руд, Чортомлицька структура; ранній протерозой (Інгульський мегаблок): 5 – Східно-Юріївське родовище, (Au) малосульфідна золото-кварцова формація; 6 – Новокосянтинівське родовище (U); 7 – Северинівське родовище (U); 8 – Ватутінське родовище (U). Позначення мінералів і номера родовищ однакові на всіх рисунках.

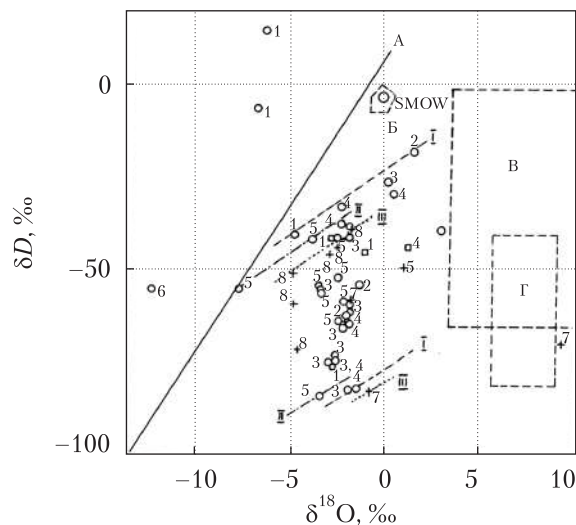
**Рис. 2.** Діаграма залежності  $\delta^{18}\text{O}$  від мольної частки  $\text{CO}_2$  флюїдних включень. Пунктирні лінії на рис. 2 і 3 обмежують поля родовищ архейського (I) і ранньопротерозойського (II) віку

У протерозойських родовищах молярна частка  $\text{CO}_2$  і  $\delta^{13}\text{C}$  нижча (див. рис. 2, 3), а частка органічної складової значно вища, на що вказують значення  $\delta^{13}\text{C}$  у флюїді. Ми вважаємо, що первісною причиною еволюції флюїду мінералоутворення в ранньому протерозої є збагачення атмосфери киснем, що, в свою чергу, зумовило зміни умов седиментогенезу [8–11]. На початку раннього протерозою (після 2500 млн років) різко знизилась концентрація вуглекислого газу в атмосфері, а в гідросферу надходили величезні маси магnezіально-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  $\text{CO}_2$  у ранньопротерозойських флюїдах. Це, у свою чергу, за рахунок зниження концентрації вуглекислого газу, призвело до збільшення вмісту в ньому важкого ізотопу кисню  $^{18}\text{O}$  (див. рис. 2). Збільшення ж діапазону значень ізотопного складу кисню  $\text{CO}_2$  в напрямку зниження значень  $\delta^{18}\text{O}$ , ймовірно, пов'язано з проникненням в мінералоутворюючий флюїд метеорних вод з низьким вмістом важких ізотопів, що було зумовлено заледенінням у ранньому протерозої [12].

Ізотопний склад кисню  $\text{CO}_2$  знаходиться в рівновазі з водою флюїду, його  $\delta^{18}\text{O}$  повністтю визначається ізотопним складом кисню води через низьку мольну частку  $\text{CO}_2$ . Основна маса води гідросфери зосереджена в океані, тому й ізотопний склад флюїдів мінералоутворення перебуває у зв'язку з океаном [13]. Нами не виявлено відмінностей ізотопного складу водню води флюїду ГРВ архею і протерозою (рис. 4). Це вказує на те, що між археєм і



**Рис. 3.** Діаграма залежності  $\delta^{13}\text{C}$  від мольної частки  $\text{CO}_2$  флюїдних включень



**Рис. 4.** Діаграма  $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$   $\text{H}_2\text{O}$  флюїдних включень в мінералах родовищ Au і U докембрію Українського щита. Граничні лінії: I – архей, Сурська і Чортомлицька золотоносні структури Придніпров'я (1–4); II – протерозой, Східно-Юрїївське родовище золото-кварцової формації (5); III – протерозой, родовища уранорудних альбітітів (6–8). А – лінія метеорних вод; Б – океанічні води; В – метаморфічні води; Г – магматичні води

протерозоєм помітних змін у масі та ізотопному складі водню води океану не відбувалося. Савін і Епштейн [14] вважають, що процеси седиментації не могли спричинити помітної зміни ізотопного складу кисню і водню води океану за всю історію Землі. Отже, зміни в ізотопному складі кисню води флюїду ГРВ між епохами пов'язані не зі змінами води океану, а з іншими процесами. Швидше за все підвищення вмісту  $^{18}\text{O}$  в  $\text{CO}_2$  флюїду в протерозой щодо архею пояснюється зниженням мольної частки  $\text{CO}_2$  (див. рис. 1–3). Альтернативне пояснення полягає в залученні в зону літогенезу океанічних осадків, збагачених карбонатами з підвищеним вмістом  $^{18}\text{O}$  у процесі тектоніки плит.

Як відомо, на рубежі архею—раннього протерозою (2,45–1,85 млрд років тому) в атмосфері підвищився вміст кисню [1–3]. А за нашими даними, в цей самий час відбулися помітні зміни складу флюїдів мінералоутворення, а саме розширення діапазону  $\delta^{18}\text{O}$   $\text{CO}_2$  флюїду і зниження вмісту вуглекислого газу та важких ізотопів вуглецю в ньому.

Ми вважаємо, що саме в результаті еволюції зовнішніх оболонок Землі, що супроводжувалося в глобальному масштабі зміною газового складу атмосфери з безкисневого на істотно кисневий на рубежі архей—ранній протерозой, змінилися ендегенні процеси рудо- і мінералоутворення.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Holland H. D. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. **66**. P. 3811–3826.
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.
3. Bekker A. Great Oxygenation Event. *Encyclopedia of astrobiology*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. P. 1009–1017. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-27833-4\\_1752-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27833-4_1752-4)

4. Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А., Шибецкий Ю.А. Природа воды гидротермальных флюидов урановых и золоторудных месторождений. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 1997. № 6. С. 134–138.
5. Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А. Природа воды древних рудообразующих флюидов. XVI симпозиум по геохимии изотопов. *Тез. докл. XIV симпозиума по геохимии изотопов, ГЕОХИ.* Москва, 2001. С. 69–70.
6. Фомин Ю.А. Изотопный состав компонентов флюидных включений в месторождениях золота и урана докембрия Украинского щита. *Зб. наук. праць Інституту геохімії навколишнього середовища.* 2012. Вип. 20. С. 11–29.
7. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Лазаренко Е.Е. Модель эволюции рудообразующей флюидной системы Севериновского месторождения урана (Украинский щит). *Зб. наук. праць Інституту геохімії навколишнього середовища.* 2003. Вип. 8. С. 169–178.
8. Верховцев В.Г., Лисиченко Г.В., Забулонов Ю.Л. та ін. Перспективи розвитку уранової сировинної бази ядерної енергетики України. Київ: Наук. думка, 2014. 356 с.
9. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2008. № 7. С. 123–129.
10. Коржнев М.Н., Фомин Ю.А. Эволюция условий накопления пород криворожской серии по геохимическим и изотопным данным. *Геол. журн.* 1992. № 3. С. 93–99.
11. Верховцев В.Г., Кузьмін А.В., Ярощук М.О. та ін. Перспективи розвитку торієвої сировинної бази ядерної енергетики України. Київ: Наук. думка, 2017. 270 с.
12. Young G.M. Evolution of Earth's climatic system: Evidence from ice ages, isotopes, and impacts. *GSA Today.* 2013. **23**, № 10. P. 4–10.
13. 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.
14. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1970. **34**. P. 42–63.

Надійшло до редакції 15.03.2018

## REFERENCES

1. Holland, H. D. (2002). Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 66, pp. 3811-3826.
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.
3. Bekker, A. (2014). Great Oxygenation Event. *Encyclopedia of astrobiology* (pp. 1009-1017). Berlin, Heidelberg: Springer. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-27833-4\\_1752-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27833-4_1752-4)
4. Demikhov, Yu. N., Fomin, Yu. A. & Shibetsky, Yu. A. (1997). Nature of water of hydrothermal fluids of uranium and gold ore occurrences. *Dopov. Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 6, pp. 134-138 (in Russian).
5. Demikhov, Yu. N. & Fomin, Yu. A. (2001). Nature of water of ancient ore-forming fluids. In the book. XVI Symposium on the Geochemistry of Isotopes. Proceedings of XIV symposium on the geochemistry of isotopes, ГЕОХИ (pp. 69-70). Moscow (in Russian).
6. Fomin, Yu. A. (2012). Isotopic composition of components of fluid inclusions in the deposits of gold and uranium of the Precambrian of the Ukrainian Shield. *Collected scientific papers of the Institute of Environmental Geochemistry*, Iss. 20, pp. 11-29 (in Russian).
7. Fomin, Yu. A., Demikhov, Yu. N. & Lazarenko, E. Ye. (2003). Evolution of the ore-forming fluid system of the Severinovskoye uranium deposit (Ukrainian Shield). *Collected scientific papers of the Institute of Environmental Geochemistry*. Iss. 8, pp. 169-178 (in Russian).
8. Verkhovtsev, V.G., Lysychnenko, H. V., Zabulonov, Yu. L. et al. (2014). Prospects for the development of the uranium raw materials base of nuclear energy of Ukraine. Kiev: Naukova dumka (in Ukrainian).
9. Fomin, Yu. A. & Demikhov, Yu. N. (2008). Isotopic composition of carbon and sulfur of Early Proterozoic rocks of the central part of the Ukrainian Shield. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 7, pp. 123-129 (in Russian).
10. Korzhnev, M. N. & Fomin, Yu. A. (1992). Evolution of the conditions for the accumulation of rocks of the Krivoy Rog series on geochemical and isotopic data. *Geol. J.*, No. 3, pp. 93-99 (in Russian).

11. Verkhovtsev, V. G., Kuzmin, A. V., Yaroshchuk, M. O. et al. (2017). Prospects for development of the thorium raw material base of nuclear energy of Ukraine. Kiev: Naukova Dumka (in Ukrainian).
12. Young, G. M. (2013). Evolution of Earth's climatic system: Evidence from ice ages, isotopes, and impacts. *GSA Today*, 23, No. 10, pp. 4-10.
13. 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.
14. Savin, S. M. & Epstein, S. (1970). The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 34, pp. 42-63.

Received 15.03.2018

Ю.А. Фомин, Ю.Н. Демихов, В.Г. Верховцев, Н.Н. Борисова

ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины", Киев

E-mail: y\_demikhov@ukr.net

#### ФЛЮИДЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ КАК ИНДИКАТОР ЭВОЛЮЦИИ ВНЕШНИХ ОБОЛОЧЕК РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ ЗЕМЛИ

На основании изотопно-геохимического изучения флюида газовой-жидких включений сделан вывод, что эволюция внешних оболочек Земли, выраженная в глобальном масштабе изменением газового состава атмосферы с бескислородного на существенно кислородный на границе архей—ранний протерозой, привела к изменению эндогенных процессов рудо- и минералообразования.

**Ключевые слова:** архей, протерозой, минералообразующий флюид, изотопный состав, месторождения золота и урана, зеленокаменные области, Украинский щит.

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

Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: y\_demikhov@ukr.net

#### MINERAL-FORMING FLUIDS AS AN INDICATOR OF THE EVOLUTION OF EXTERNAL SHELLS OF THE EARLY PRECAMBRIAN OF THE EARTH

Based on the isotope-geochemical study of the fluid of gas-liquid inclusions, it is concluded that the evolution of the outer shells of the Earth, expressed globally, by a change in the gas composition of the atmosphere from the oxygen-free to oxygen-rich one at the boundary of the Archaean—Early Proterozoic, led to a change in the endogenous processes of ore and mineral formations.

**Keywords:** Archaean, Proterozoic, mineral-forming fluid, isotopic composition, deposits of gold and uranium, greenstone areas, Ukrainian Shield.