

УДК 548.4:550.4:549.88(477)

## ІЗОТОПНИЙ СКЛАД ВУГЛЕЦЮ Й КИСНЮ В МІНЕРАЛАХ РУДОНОСНИХ ТА ВМІСНИХ ПОРІД РОДОВИЩ УКРАЇНИ

**М. Братусь**

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України  
79053 м. Львів, вул. Наукова, 3а  
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

Проаналізовано наявні дані щодо ізотопного складу вуглецю й кисню в мінералах різноманітних родовищ і рудопроявів України. З'ясовано, що в усіх випадках джерелом вуглецю були вмісні породи, а під час мінералоутворення ізотопний склад вуглецю й кисню карбонатів і  $\text{CO}_2$  включень у мінералах змінюється.

*Ключові слова:* ізотопний склад, вуглець, кисень, карбонати, графіт, діоксид вуглецю, мінералоутворення, родовище, Україна.

Під час мінералого-геохімічних досліджень ізотопний склад вуглецю використовують як показник генетичної належності вуглецевмісного мінералу або вуглецевмісної сполуки у мінералоутворювальному флюїді. Репером слугує абсолютне значення  $\delta^{13}\text{C}$ . Зокрема, вуглець  $\text{CO}_2$  зі значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-5,0$  до  $-7,0$  ‰ уважають мантійним. Достатньо вузький діапазон значень  $\delta^{13}\text{C}$  мають морські карбонати – від  $-5,0$  до  $+5,0$  ‰, а в нафтах і вуглеводневих газах, навпаки, зафіксовано дуже широкі коливання  $\delta^{13}\text{C}$  [8].

Процеси мінералогенезу відбуваються в породах різного віку, різного хімічного й мінерального складу. Власне процес мінералогенезу в породах є наслідком порушення рівноваги в системі порода–флюїд. Чинники порушення такої рівноваги різні: тектонічна перебудова регіону (що сприяє міграції флюїду), підвищення температури, проникнення інтрузій тощо. Ці чинники стимулюють активну взаємодію флюїду з вмісною породою, що супроводжується мінеральними перетвореннями в породі, перенесенням компонентів та їхнім обміном між породою і флюїдом. Така взаємодія призводить до утворення родовищ корисних копалин. Головні компоненти флюїдів –  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Ізотопний склад вуглецю й кисню в них є відображенням процесів, що відбуваються в мінералоутворювальному середовищі (порода+флюїд).

Ізотопний склад вуглецю в різних його сполуках добре вивчено на багатьох об'єктах рудної й нерудної сировини України. Результати узагальнені в монографії [58]. Ми намагалися дозібрати дані про значення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  в мінералах з пізніших публікацій і звести їх для унаочнення в діаграми. Це дало змогу відстежити умови, які впливають на зміну ізотопного складу вуглецю у вуглецевмісних сполуках чи мінералах під час мінералогенезу на родовищах різного типу й віку. Зазначимо, що часто відомості про  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  трапляються в публікаціях, безпосередньо не пов'язаних з ізотопними дослідженнями мінералів [24, 32, 39 та ін.].

Розглянемо детальніше особливості ізотопного складу вуглецю й кисню з порід і мінералів численних родовищ та рудопроявів різного генетичного типу.

**Пегматити і граніти.** На Українському щиті (УЩ) у межах Коростенського й Корсунь-Новомиргородського плутонів поширені пегматити заніркового (камерного) типу. Формування мінеральних парагенезисів пегматитів пов'язане із завершальною стадією становлення плутонів – від 700–600 до 100 °С [37]. Проаналізуємо результати ізотопних досліджень вуглецю CO<sub>2</sub> включень, порід і окремих мінералів (карбонатних та органічних).

Значна кількість визначень  $\delta^{13}\text{C}$  у різних сполуках вуглецю [2, 25, 32, 34, 35, 37, 39, 49, 51, 60] з багатьох пегматитових тіл дала змогу виявити деякі особливості, не фіксовані на окремих об'єктах. Зокрема, ізотопний склад вуглецю CO<sub>2</sub> включень у мінералах вмісних гранітів навколо трьох пегматитових тіл значно відрізняється (рис. 1, 1–3): значення  $\delta^{13}\text{C}$  становить, відповідно, –23,0...–34,0, –21,0...–27,5 та –14,5...–18,5 ‰. У мінералах зон графічної структури зазначених пегматитових тіл  $\delta^{13}\text{C}$  CO<sub>2</sub> коливається від –10,3 до –19,2 ‰ (див. рис. 1, 2, 3). У цей інтервал вкладаються значення  $\delta^{13}\text{C}$  включень у кварці й сидериті з цих зон [35].

За даними [34],  $\delta^{13}\text{C}$  CO<sub>2</sub> включень у прозорому, димчастому і стільниковому кварці з занірка змінюється незначно – від –15,0 до –19,0 ‰ (див. рис. 1, 4), а за даними [51] – від –10,5 до –12,2 ‰ (стільниковий кварц). Стільникові зони кристалів кварцу є найранішими утвореннями в занірках. Очевидно, що ізотопний склад вуглецю CO<sub>2</sub> включень із стільникового кварцу та інших його різновидів може відрізнятися в кожному пегматитовому тілі, як це видно на прикладі гранітів (див. рис. 1, 1–3). Значення  $\delta^{13}\text{C}$  CO<sub>2</sub> включень у топазі коливається в межах –18,7...–19,4 ‰ (див. рис. 1, 5).

За даними [25], вуглець CO<sub>2</sub> із включень у граніті, кварці, топазі й альбітизованому калішпаті (див. рис. 1, 6) завжди важчий від вуглецю CH<sub>4</sub>. Абсолютне значення різниці  $\delta^{13}\text{C}$  у CO<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub> включень у кварці становить 2–3 ‰, а в топазі, граніті й альбітизованому калішпаті – 6–7 ‰.

Ізотопний склад вуглецю карбонатів з пегматитів обох плутонів [2, 40, 51] коливається від –7,5 до –19,5 ‰. У цьому разі не простежується залежності  $\delta^{13}\text{C}$  ні від їхнього складу (кальцит чи сидерит), ні від генераційної належності (див. рис. 1, 7, 8). На рис. 1 чітко видно збагаченість важким вуглецем CO<sub>2</sub> включень від мінералів гранітів до мінералів, що кристалізувалися безпосередньо в заніркових ділянках пегматитів.

Відомо, що заніркові пегматити Волині пов'язані з двома фаціальними відмінами гранітів рапаківі [37]. Перша безпосередньо контактує з основними породами. Найпродуктивніші пегматитові тіла приурочені до контактних зон між першою і другою фаціями. Значне облегшення вуглецю CO<sub>2</sub> із включень у мінералах гранітів, порівняно з мантийним вуглецем CO<sub>2</sub>, є наслідком того, що магматичні граніти рапаківі є коровими продуктами. Вони формувалися внаслідок переплавлення первинно-осадових комплексів під дією тепла інтрузій основних порід. Органічний вуглець первинно-осадових порід був постачальником різних сполук у флюїд під час розкristалізації мінералів гранітів рапаківі. Про це свідчить наявність “легкого” вуглецю у графіті з гніздового виділення в рапаківі Корсунь-Новомиргородського плутону:  $\delta^{13}\text{C} = -40,0$  ‰ [2].

Характерною ознакою заніркових пегматитів Волині є наявність у них органічних мінералів. Вони формувалися на завершальному етапі. Крім чорного опалу, ізотопно найлегшим виявився [32] керит з  $\delta^{13}\text{C} = -37,7$  і  $-41,5$  ‰ (див. рис. 1, 9). Вуглець усіх органічних мінералів досить легкий, абсолютне значення  $\delta^{13}\text{C}$  наближається до такого значення в CO<sub>2</sub> включень у мінералах гранітів навколо одного з пегматитових тіл (див. рис. 1, 1). Можливо, що саме “легкий” вуглець CO<sub>2</sub> включень у гранітах на завершаль-

них етапах мінералоутворення в занірках був одним із джерел вуглецю органічних мінералів. Водночас таким джерелом міг бути метан. Значні його об'єми виявили [49] у газовій фазі включень в аметистоподібному кварці, який кристалізувався в занірках на завершальній стадії.

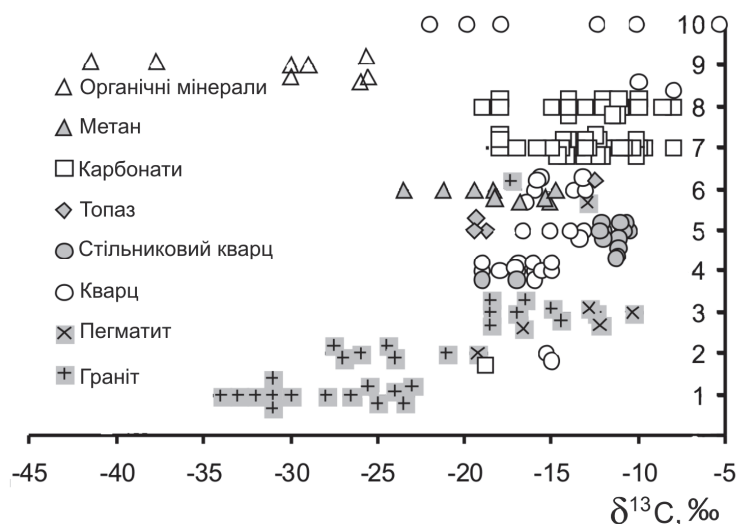


Рис. 1. Ізотопний склад вуглецю  $\text{CO}_2$  включень у мінералах заніркових пегматитів і вмисних гранітах, за [2, 25, 32, 34, 35, 39, 40, 51, 60].

Вуглець  $\text{CO}_2$  включень у кварці з пегматитів осницького ( $\delta^{13}\text{C} = 2,3$  ‰) та чудново-бердичівського ( $-17,9$ ) комплексів, Коростишівського ( $-5,4$ ), Житомирського ( $-19,9$ ), Антонівського ( $-12,4$ ) та Уманського ( $-10,1$  і  $-22,0$  ‰) гранітоїдних масивів за вмістом важкого ізоотопу різний [60], що може бути пов'язане з коровою природою гранітоїдів (див. рис. 1, 10).

**Родовища графіту в метаморфічних породах.** На УЩ наявні численні родовища і рудопрояви графіту. Стисло схарактеризуємо результати вивчення вуглецевмісних сполук графітових родовищ і проявів.

Найдетальніше ізотопний склад вуглецю графіту вивчено на Завалівському родовищі. Результати визначень частково узагальнені в праці [53]. У виділеннях графіту різної форми (породи, жили, гнізда) значення  $\delta^{13}\text{C}$  змінюються від  $-15,0$  до  $-40,0$  ‰ (рис. 2, 1, 2) [15, 28, 33, 53–56]. Характерно [33], що в кожному конкретному випадку графіт із жил і гнізд є ізоотопно легшим від графіту з навколишніх порід, а різниця коливається від  $-2,0$  до  $-11,8$  ‰.

Ізотопний склад вуглецю графіту, який асоціює з кристалічними вапняками, та власне вапняків однаковий (див. рис. 2, 3). Кристалічні вапняки на Завалівському родовищі представлені доломітованими відмінами і власне доломітами [14, 15, 55, 56]. Видимої кореляції між їхнім хімічним складом і значенням  $\delta^{13}\text{C}$  не зафіксовано. Світлі кристалічні вапняки хоч і відповідають типовим морським карбонатам ( $\delta^{13}\text{C}$  – від  $-7,0$  до  $+0,5$  ‰), та, очевидно, зазнали метасоматичного впливу “легкого” вуглецю під час перекристалізації. Темні кристалічні вапняки, які містять понад 90 %  $\text{MgCO}_3$  (див. рис. 2, 4), виявилися ізоотопно легшими ( $\delta^{13}\text{C} = -9,2 \dots -15,4$  ‰), що, ймовірно, зумовлено частковою участю

в процесі доломітизації органічного вуглецю. Вторинні карбонати в асоціації з графітом представлені кальцитом і доломітом з  $\delta^{13}\text{C} = -7,8...-30,0$  ‰ [56]. З доломітом асоціює “найлегший” графіт,  $\delta^{13}\text{C}$  якого становить  $-30,0$  ‰ (див. рис. 2, 5).

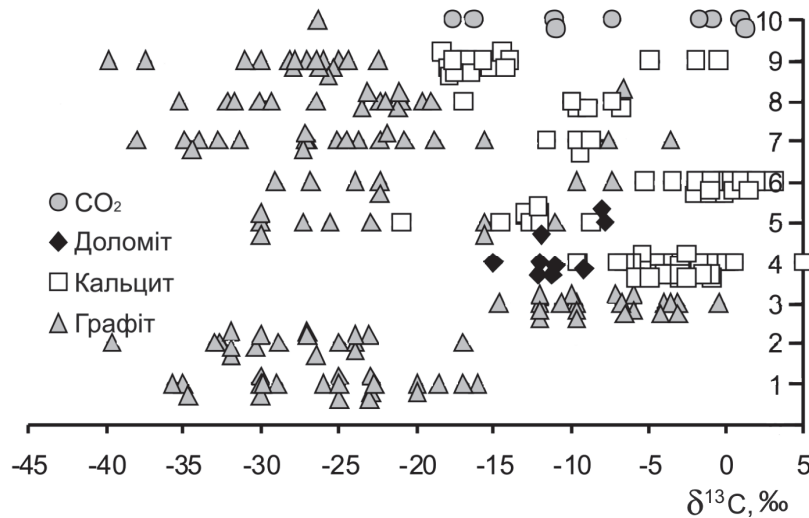


Рис. 2. Ізотопний склад вуглецю мінералів графітових родовищ і рудопроявів Українського щита, за [9, 15, 22, 28, 34, 48, 53–56]:

1–5 – Завалівське родовище: 1 – гнейси, 2 – жили і гнізда серед гнейсів, 3 – кристалічні вапняки, 4 – кристалічні вапняки й доломіти, 5 – асоціація з вторинними карбонатами; 6 – породи інгуло-інгулецької серії; 7 – Петрівське родовище; 8 – Приазов’я; 9 – сланці й карбонати криворізької серії К<sub>3</sub>; 10 – включення у “смердючому” кварці.

Доломітом і кальцитом представлені кристалічні вапняки родіонівської світи інгуло-інгулецької серії. За значенням  $\delta^{13}\text{C}$  (від  $-5,3$  до  $+3,1$  ‰) це типові морські карбонати, які найменше змінені [48] метасоматичними процесами (див. рис. 2, 6). Графіт в асоціації з вапняками ізоотно важчий від графіту з гнейсів:  $\delta^{13}\text{C} = -22,4...-29,1$  ‰ (див. рис. 2, 6).

Значення  $\delta^{13}\text{C}$  графіту Петрівського родовища (див. рис. 2, 7) значно змінні: від  $-3,6$  до  $-38,0$  ‰ [9, 15, 22, 28, 33]. Вуглець графіту з карбонатних сланців ( $\delta^{13}\text{C} = -3,6$  і  $-7,6$  ‰) найважчий і близький до вуглецю карбонатів (від  $-8,7$  до  $-11,6$  ‰), найлегший вуглець у графітових сланцях (від  $-31,4$  до  $-38,0$  ‰). Загалом діапазон значень  $\delta^{13}\text{C}$  графіту з гнейсів, сланців, каолінізованих порід коливається в межах  $-15,6...-38,0$  ‰ (див. рис. 2, 7).

Значення  $\delta^{13}\text{C}$  у кальциті й доломіті з гнейсових і сланцевих графітоносних товщ Приазов’я змінюються незначно: від  $-6,8$  до  $-10,0$  ‰ (див. рис. 2, 8). Імовірно, ці товщі зазнали пізніших метасоматичних перетворень. У графіті з гнейсових товщ Приазов’я  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-19,0...-35,3$  ‰ [15, 34, 39, 52].

У Криворіжжі ізотопний склад вуглецю досліджували [28, 43] у вуглистих сланцях і карбонатах світи К<sub>3</sub> криворізької серії по св. 16 160 (ділянка Карнаватка). Лише окремі значення  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатів ( $-0,5...-5,0$  ‰) відповідають їхній морській природі (див. рис. 2, 9). Більшість карбонатів з  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-14,0$  до  $-18,3$  ‰ – це гідротермальні утворення. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  вуглистих сланців коливається від  $-22,5$  до  $-31,0$  ‰. Найлегшим

виявився вуглець вуглецевої речовини, яка виповнює тріщини разом з іншими вторинними мінералами у сланцевій товщі:  $\delta^{13}\text{C} = -37,3$  і  $-39,8$  ‰.

Найвні поодинокі аналізи ізотопного складу вуглецю  $\text{CO}_2$  включень у “смердючому” кварці з графітових родовищ Побужжя, Приазов'я і Криворіжжя (Петрове) [53]. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-0,9$  до  $-17,6$  ‰ (див. рис. 2, 10) засвідчують два різні його джерела: з карбонатів та органічної речовини. Зазначимо, що у графіті зі “смердючого” кварцу  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-26,4$  ‰, тоді як у власне цьому кварці вуглець  $\text{CO}_2$  включень має значення  $\delta^{13}\text{C} -11,1$  ‰.

**Золоторудні родовища УЩ.** У відкритих останнім часом численних рудопроявах і родовищах золота в центральній частині щита за детального вивчення їхнього мінерального складу ізотопний склад вуглецю й кисню досліджено нерівномірно. Найліпше з цього погляду вивчено родовища Кіровоградського (Клинцівське та Юрїївське) і Середньопридніпровського (Балка Широка та Сергіївське) блоків.

Родовища Кіровоградського блока, руди яких представлені золото-кварцовим типом, розташовані у гнейсовій товщі чечелівської світи інгуло-інгулецької серії. Графіт із гнейсів Клинцівського родовища (рис. 3, 1) за значенням  $\delta^{13}\text{C}$  відрізняється незначно:  $-14,9$ ... $-22,7$  ‰ [3, 5, 9, 13] і є проміжним між графітом із гнейсів та графітом, який асоціює з кристалічними вапняками Завалівського родовища (див. рис. 1, 3). Це може бути зумовлене дещо іншим вихідним складом органічної речовини на золоторудних родовищах, розташованих серед параметаморфічних утворень (родовища пов'язані з породами амфіболітової і гранулітової фацій метаморфізму). Визначень  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  включень у первинних мінералах зазначених фацій досліджуваних порід нема. Можна припустити, що за значенням  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  включень ці мінерали близькі до кварцу Клинцівського родовища [3] і “смердючого” кварцу.

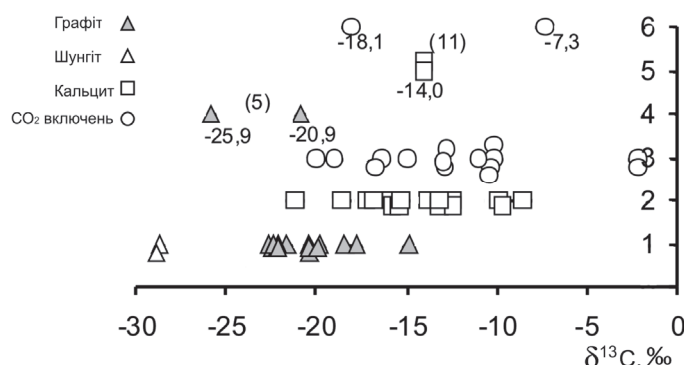


Рис. 3. Ізотопний склад вуглецю мінералів Клинцівського (1–3) та Юрїївського (4–6) золоторудних родовищ, за [3, 5, 9, 13]. У дужках – кількість вимірювань.

Значення  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-8,6$  до  $-21,2$  ‰ вторинного кальциту Клинцівського родовища (див. рис. 3, 2) збігаються зі значеннями  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  із включень у жильному і пегматоїдному кварці (див. рис. 3, 3); їхній вуглець вважають [3] продуктом окиснення графіту. Ізотопно найлегшим є шунгіт з мілонітизованих прожилків і вкраплень у пегматоїдних кварцових жилах:  $\delta^{13}\text{C} = -28,7$ ... $-28,9$  ‰.

Юрїївське родовище розташоване південніше від Клинцівського в зоні Кіровоградського розлому. Карбонати з  $\delta^{13}\text{C} = -14,0$  ‰ і вуглець  $\text{CO}_2$  включень у кварці з  $\delta^{13}\text{C} =$

= -7,3...-18,1 ‰ [18] подібні до клинцівських (див. рис. 3, 5, 6). У бік облегшення зміщені значення  $\delta^{13}\text{C}$  графіту: -20,9...-25,9 ‰ (див. рис. 3, 4).

Родовища Балка Широка і Сергіївське у Середньому Придніпров'ї пов'язані з зеленокам'яними утвореннями. У праці [18] наведено лише інтервали значень  $\delta^{13}\text{C}$  у карбонатах і  $\text{CO}_2$  включень у кварці та кількість вимірювань, а в праці [38] – тільки інтервали. Це не дає змоги однозначно виявити переважання тих чи інших значень  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  в межах інтервалу. Вуглець карбонатів незмінених джеспілітів [38] з  $\delta^{13}\text{C} = -9,5...-10,0$  ‰ є найлегшим серед карбонатів з рудних асоціацій і  $\text{CO}_2$  включень обох родовищ (рис. 4, 1). Інтервали значень  $\delta^{13}\text{C}$  у карбонатах і  $\text{CO}_2$  включень у всіх типах руд достатньо вузькі: головню в межах 3–4, рідше – до 10 ‰ (див. рис. 4).

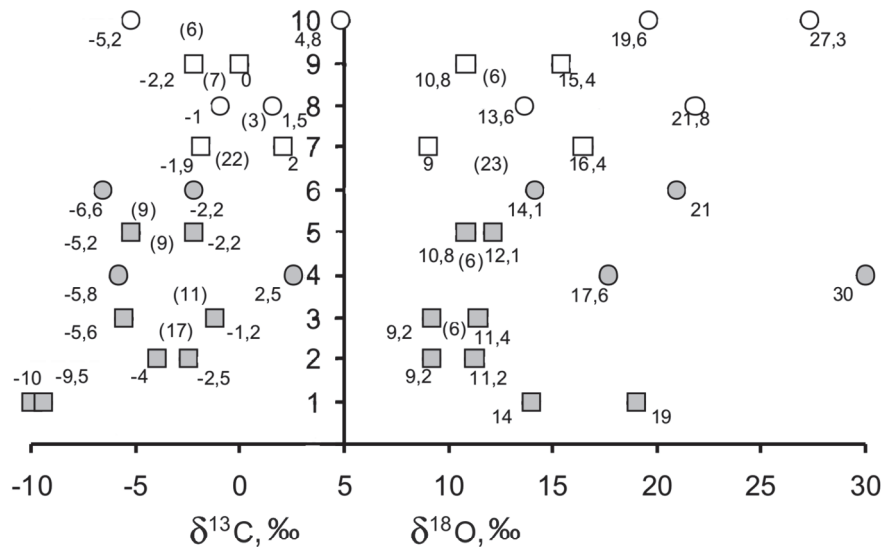


Рис. 4. Ізотопний склад вуглецю й кисню карбонатів (квадрати) і  $\text{CO}_2$  включень (кружечки) у золоторудних асоціаціях на родовищах Балка Широка (сірі позначки, 1–6) та Сергіївське (світлі позначки, 7–10), за [18, 38]:

1 – незмінені джеспіліти; 2 – білярудна зона; 3, 4 – Au-Fe тип руд; 5, 6 – Au-Ag-Pb-Zn тип руд; 7, 8 – Au-Ag-Bi-Te тип руд; 9, 10 – Au-колчедановий тип руд. У дужках – кількість вимірювань.

Проте навіть за такої картини (див. рис. 4) значення  $\delta^{13}\text{C}$  у карбонатах і  $\text{CO}_2$  включень у кварці Балки Широкої (Au-Fe та Au-Ag-Pb-Zn типи руд) та Сергіївського родовища (Au-Ag-Bi-Te і Au-колчедановий типи руд) [18] значно відрізняються від відповідних даних з Клинцівського та Юріївського родовищ (див. рис. 3). В їхніх межах джерелом вуглецю карбонатів і  $\text{CO}_2$  включень у кварці був вуглець графіту, а на Балці Широкій і Сергіївському цей вуглець за значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  ближчий до осадових карбонатів або до мангїтного (незалежно від типу руд). Загалом за значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  вуглець карбонатів і  $\text{CO}_2$  включень у кварці Балки Широкої легший від “сергіївського”.

Для кожного з інтервалів  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатів і  $\text{CO}_2$  включень наводять [18] інтервали значень  $\delta^{18}\text{O}$ : у карбонатах Балки Широкої в обох типах руд  $\delta^{18}\text{O}$  становить 9,2–12,1 ‰, а в  $\text{CO}_2$  включень кисень важчий – 14,1–31,0 ‰. У карбонатах Сергіївського родовища значення  $\delta^{18}\text{O}$  для обох типів руд коливається в межах 9,0–15,4 ‰, а в  $\text{CO}_2$  включень –

13,6–27,3 ‰ (див. рис. 4). Широкий інтервал значень  $\delta^{18}\text{O}$  (від 9,2 до 31,0 ‰) свідчить про полігенність джерела кисню в карбонатах і  $\text{CO}_2$  включень.

**Рудні родовища Донбасу.** Розвиток рудної мінералізації Донбасу підпорядкований структурному плану регіону. Зруденіння сконцентроване в рудних зонах, що збігаються з регіональними порушеннями, а рудні поля локалізовані на їхніх перетинах. Рудовмісними звичайно є палеозойські осадові породи, серед яких значна частка вапняків та небагато вулканітів. Найдетальніше і всебічно досліджено Бобриківське родовище.

У рудних родовищах Донбасу значно поширені гідротермальні жильні карбонати, на 90 % представлені анкеритом і сидеритом. Важливим чинником для з'ясування природи гідротермальних розчинів є ізотопний склад вуглецю карбонатів і  $\text{CO}_2$  включень. У публікаціях [10, 17, 42, 44, 46] наведено результати визначень  $\delta^{13}\text{C}$  гідротермальних карбонатів (частково разом з  $\delta^{18}\text{O}$ ) для багатьох рудних і нерудних об'єктів, а також вмісних вапняків (рис. 5).

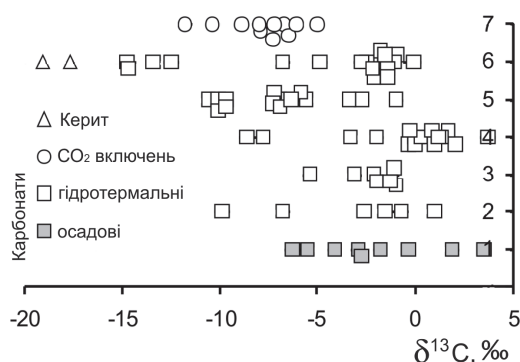


Рис. 5. Ізотопний склад вуглецю родовищ Донбасу, за [10, 17, 42, 44, 46]:

1 – осадові карбонати; 2 – вугленосна товща; 3 – породи північно-західної окраїни Донбасу та Північної антикліналі; 4 – породи зони зчленування Донбасу з Приазов'ям; 5 – золото-поліметалеві родовища Нагольного кряжа; 6 – стибієво-ртутні родовища; 7 – жильний кварц рудних родовищ Нагольного кряжа й Північної антикліналі.

Досліджено осадові карбонати з вапняків карбону та сидеритових і анкеритових конкрецій у теригенних породах [10, 17]. За значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-6,3$  до  $+3,5$  ‰ (див. рис. 5, 1) вони є типовими морськими утвореннями. Усі взірці кальциту з вугленосної товщі [42] – це низькотемпературні гідротермальні утворення з  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-9,9$  до  $+1,0$  ‰. Найлегший вуглець ( $\delta^{13}\text{C} = -6,8$  і  $-9,9$  ‰) наявний у кальциті в асоціації з мілеритом (див. рис. 5, 2).

Гідротермальними за походженням є кальцит і анкерит [10, 17] північно-західної окраїни Донбасу та Північної антикліналі. За  $\delta^{13}\text{C} = -1,0 \dots -5,4$  ‰ вони відповідають морським утворенням (див. рис. 5, 3).

Кальцит зі Східнодоломітового, Східного й Південного рудників та прожилків у верхньокрейдових мергелях Амвросіївки (зона зчленування Донбасу з Приазов'ям) [42, 44] є гідротермальним утворенням з  $\delta^{13}\text{C} = -3,3 \dots +1,0$  ‰. Найважчий вуглець (див. рис. 5, 4) визначено в карбонатах із мергелів Амвросіївки (1,7–3,7 ‰), найлегший – у гідротермальному кальциті в парагенезисі з сульфідами Петрово-Гнута ( $-7,8$  і  $-8,6$  ‰).

Гідротермальне походження має анкерит Бобриківського, Нагольно-Тарасівського та Єсаулівського золото-поліметалевих родовищ. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-5,6 \dots -10,6$  ‰

(див. рис. 5, 5), що засвідчує неоднорідність джерела вуглецю. Анкерит Грузького родовища ізотопно важчий:  $\delta^{13}\text{C} = -1,0 \dots -3,4 \text{ ‰}$  [17].

Жильні карбонати Микитівського, Вирівського, Дружківсько-Костянтинівського стибієво-ртутних родовищ [10, 17] мають дуже вузький інтервал значень  $\delta^{13}\text{C}$  – від  $-0,1$  до  $-2,8 \text{ ‰}$ , що відповідає типовим морським карбонатам (див. рис. 5, 6). Жильний кальцит Слов'янського ртутного прояву [46] ізотопно легший:  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-4,9$ ,  $-6,8$  та  $-12,5 \text{ ‰}$ , а в уламках вапнякової брекчії  $\delta^{13}\text{C}$  дорівнює  $-13,4$ ,  $-14,7$  і  $-14,8 \text{ ‰}$ . Керит з кварцу й кальциту першої генерації має значення  $\delta^{13}\text{C} -19,1$  і  $-17,7 \text{ ‰}$ , відповідно (див. рис. 5, 6).

За наведеними значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  гідротермальних карбонатів можна зробити висновок, що джерелом вуглецю для них слугували осадові карбонатні породи. Кореляції між ізотопним складом вуглецю і хімічним складом карбонатів не виявлено.

Значення  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  включень у кварці Бобриківського, Нагольно-Тарасівського, Гостробугорського родовищ та Північної антикліналі, за [17], становить  $-5,0 \dots -11,8 \text{ ‰}$  (див. рис. 5, 7). Вони близькі до значень  $\delta^{13}\text{C}$  гідротермальних карбонатів золото-поліметалевих родовищ та окремих значень ізотопно легких гідротермальних карбонатів з різних родовищ і рудопроявів Донецького басейну.

Загалом на всіх об'єктах Донбасу за  $\delta^{13}\text{C}$  можна виділити дві групи гідротермальних карбонатів. Перша з  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-5,0$  до  $+4,0 \text{ ‰}$  – це карбонати, близькі до морських. Другу групу з  $\delta^{13}\text{C} = -5,0 \dots -13,0 \text{ ‰}$  становлять карбонати золото-поліметалевих родовищ, ізотопно “легкий” кальцит з інших об'єктів та  $\text{CO}_2$  включень у кварці. З наведених результатів випливає, що головним джерелом вуглецю в гідротермальних карбонатах першої групи був карбонатний вуглець вмісних порід. Наявність ізотопно облегшеного вуглецю другої групи зумовлена залученням окисненого органічного вуглецю з вмісних порід. Про це свідчать знахідки кериту в кварці й кальциті та “легкого” вуглецю у брекчійованих вапняках (див. рис. 5, 6).

Наявні нечисленні парні визначення ізотопного складу вуглецю й кисню в карбонатах вугленосної товщі [42]. Зафіксовано незначне коливання  $\delta^{18}\text{O}$  ( $16,0$ – $20,3 \text{ ‰}$ ) за більших змін  $\delta^{13}\text{C}$  (від  $-9,9$  до  $+1,0 \text{ ‰}$ ) (рис. 6, 1). Найширший діапазон значень у межах  $\delta^{13}\text{C} = -10,7 \dots +3,7 \text{ ‰}$  і  $\delta^{18}\text{O} = 10,5$ – $27,7 \text{ ‰}$  мають карбонати зони зчленування (див. рис. 6, 2). Оскільки всі карбонати за генезисом є гідротермальними утвореннями, то можна припустити, що джерела вуглецю й кисню в них полігенні.

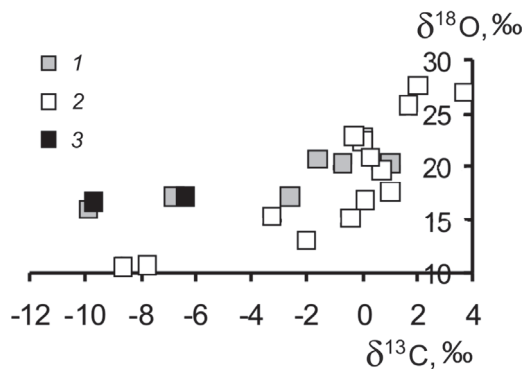


Рис. 6. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню в гідротермальних карбонатах Донбасу, за [42]:  
1 – вугленосна товща; 2 – зона зчленування Донбасу з Приазов'ям; 3 – Нагольний кряж.

**Залізорудні родовища.** Ізотопно досліджено породи криворізької серії. На Кременчуцькому родовищі ізотопний склад вуглецю й кисню визначали в доломітах кварц-



доломітових порід світ  $K_2$  і  $K_3$ , на Криворізькому – у доломіті й кальциті з мармурів світи  $K_3^2$  на рудниках імені Фрунзе і XX Партз'їзду [57, 58]. Вмісними породами на Маріупольському залізорудному родовищі [15, 42] є кальцифіри (рис. 7). Значення  $\delta^{13}C$  і  $\delta^{18}O$  в карбонатах зазначених об'єктів становлять, відповідно,  $-4,4...+3,7$  та  $+18,5...+25,0$  ‰ (див. рис. 7), що відповідає типовим морським карбонатам.

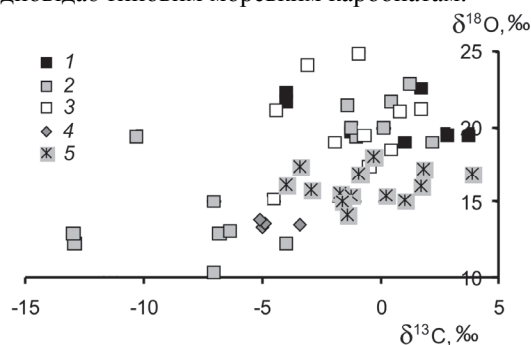


Рис. 7. Ізотопний склад вуглецю й кисню в доломіті залізорудних товщ України, за [15, 20, 30, 42, 57, 58]:

1 – Кременчуцьке родовище; 2 – Криворізьке родовище; 3 – Маріупольське родовище; 4 – магнітна аномалія Rogoznyanskoy ділянки; 5 – доломіт з онколитами світи  $K_3$  Криворіжжя.

Сидерит і сидероплезит світи  $K_2$  горизонтів бж, 4ж і 4с на рудниках Південного й Північного гірничозбагачувальних комбінатів, імені Фрунзе і XX Партз'їзду містять найлегший вуглець з  $\delta^{13}C = -4,0...-13,0$  ‰ і найлегший кисень з  $\delta^{18}O = +12,3...+15,0$  ‰, порівняно з кальцитом і доломітом світ  $K_2$  і  $K_3$ . Це засвідчує різний характер ізотопного розподілу вуглецю і кисню в кальциті й доломіті світи  $K_3$  та в сидериті й сидероплезиті світи  $K_2$ . Очевидно, ізотопні дані відображають специфіку умов формування залістистих і доломітових карбонатних порід (див. рис. 7).

Ізотопно легшими з  $\delta^{18}O$  близько 13,5 ‰ та  $\delta^{13}C$  близько  $-5,0$  ‰ (див. рис. 7, 4) виявились кальцифіри росинсько-тікицької серії Rogoznyanskoy ділянки Волинських магнітних аномалій [20, 47, 57], що також може бути пов'язане зі специфічними умовами формування залістистих порід.

У графіт-карбонатних (доломітових) породах криворізької серії (верхній горизонт світи  $K_3$ ) та породах інгулецької серії виявлено різноманітний комплекс мікрофосилій і продукти їхньої життєдіяльності – онколіти і строматоліти. Ізотопний склад вуглецю й кисню в доломіті верхнього горизонту світи  $K_3$ , що містить онколіти і строматоліти, наведений у працях [30, 58]:  $\delta^{13}C = -4,0...+3,9$  ‰,  $\delta^{18}O = +14,1...+18,0$  ‰. За ізотопним складом вуглецю мінерал аналогічний доломіту залізорудних родовищ Криворіжжя; що ж до кисню, то загалом у доломіті він дещо легший, ніж у мінералі зазначених порід (див. рис. 7, 5).

**Карбонатні породи західної частини Українського щита.** Серед гнейсових товщ у басейні р. Тетерів та Верхнього й Середнього Побужжя наявні карбонатні породи у вигляді пластових і лінзоподібних тіл, складених мармурями й кальцифірами. З карбонатними породами пов'язані скарни, рідкісні метали та карбонатно-магнетитові руди. Саме цей чинник зумовив дослідження ізотопного складу вуглецю й кисню в карбонатних породах на численних об'єктах (головно, за керном свердловин). Серед мармурів і кальцифірів наявні кальцитові та доломітові відміни.

У басейні р. Тетерів карбонатні породи найповніше представлені в Кочерівському синклінорії (кочерівська світа тетерівської серії, Негребівський кар'єр), на Радомишльській, Брусилівській та Юрівській ділянках. Вони утворюють пластові тіла, складені перешарованими мармурами й кальцифірами. З ними пов'язані скарни і прояви рідкісних металів. Взірці карбонатів для визначення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  на всіх ділянках відбирали зі свердловин [12, 14, 16]. Результати зведені на діаграмі (рис. 8).

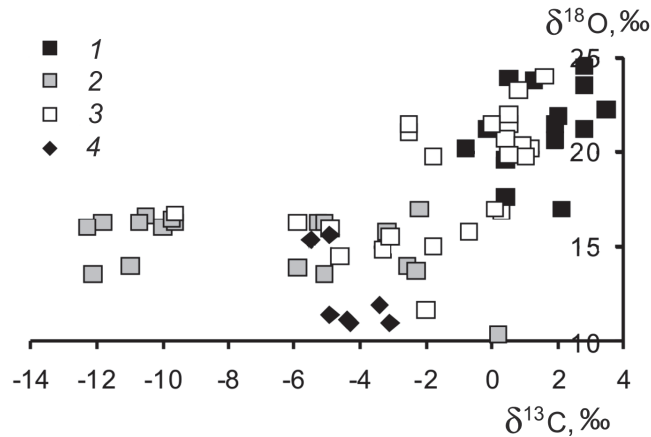


Рис. 8. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню у карбонатах докембрійських утворень західної частини УЩ, за [12, 14–16, 20, 47, 57, 58]:

1 – басейн р. Тетерів; 2 – Верхнє Побужжя; 3 – Середнє Побужжя; 4 – рудні тіла Середнього Побужжя.

Карбонати басейну р. Тетерів за значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  (від  $-0,8$  до  $+2,8$  ‰) і  $\delta^{18}\text{O}$  ( $20,2$ – $24,5$  ‰) є типовими морськими утвореннями й ізотопно найважчими за вуглецем і киснем серед усіх карбонатів західної частини УЩ.

У Верхньому Побужжі кальцифіри і скарноїди пов'язані з бузькою серією. Вони наявні у вигляді ксенолітів і лінз у гранітоїдах різного складу. За результатами вивчення ізотопного складу вуглецю і кисню в кальциті й доломіті [12, 14, 16] виділено два поля значень співвідношення  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  (див. рис. 8, 2). Перше з  $\delta^{13}\text{C} = -2,3$ ... $-5,9$  ‰ і  $\delta^{18}\text{O} = +13,5$ ... $+16,2$  ‰ утворене карбонатами з Гніванського і Тиврівського кар'єрів та с. Кисляки, друге (відповідно,  $-10,0$ ... $-12,3$  і  $+13,5$ ... $+16,6$  ‰) – карбонатами з кар'єрів у сс. Сабарів, Бродецьке, Жежелів. За співвідношенням  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  карбонати Верхнього Побужжя виявились ізотопно найлегшими серед карбонатів західної частини УЩ.

У Середньому Побужжі карбонатні породи представлені мармурами головно доломітового складу з прошарками кальцифірів. Вони виповнюють ядра синкліналей у районі сіл Завалля, Хашувате та ін., утворюють пласти й лінзи. Визначено  $\delta^{13}\text{C}$  та  $\delta^{18}\text{O}$  в кальцифірах і мармурах сс. Молдовка, Слюсарівка, Грушка, Саврань, Ємелівка (див. рис. 8). Частина мармурів за значеннями  $\delta^{13}\text{C} = -0,1$ ... $-1,6$  ‰ і  $\delta^{18}\text{O} = +17,0$ ... $+24,0$  ‰, незалежно від об'єкта, близька до карбонатів басейну р. Тетерів. Друга група з  $\delta^{13}\text{C} = -0,7$ ... $-6,0$  ‰ і  $\delta^{18}\text{O} = +14,5$ ... $+15,7$  ‰ ближча до карбонатів Гніванського і Тиврівського кар'єрів Верхнього Побужжя.

На Молдовській і Слюсарівській ділянках серед карбонатних порід виявлено карбонатно-магнетитові руди. Вивченню  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  у вмисних породах і рудах присвячена праця [20] (рис. 9). Карбонати з руд Молдовської ділянки з  $\delta^{13}\text{C} = -3,1$ ... $-4,9$  ‰ і  $\delta^{18}\text{O} =$

= +11,0...+11,9 ‰ є найлегшими серед карбонатів Середнього Побужжя. Дещо важчі за киснем ( $\delta^{18}\text{O} = +15,3...+15,6$  ‰) карбонати руд Слюсарівської ділянки (див. рис. 9, 2). На обох ділянках карбонати з карбонатно-магнетитових руд за вуглецем і киснем ізотопно легші від карбонатів вмисних порід (див. рис. 9, 1).

Для порід і руд зазначених ділянок наводять [20] лише численні визначення  $\delta^{13}\text{C}$  (рис. 10). Карбонати з рудовмісних порід за  $\delta^{13}\text{C} = -3,5...+0,9$  ‰ відповідають морським різновидам. Карбонати з руд містять легший вуглець:  $\delta^{13}\text{C} = -3,1...-7,1$  ‰ (див. рис. 10, 1, 2). Значення  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах західної частини УЩ не корелюють зі складом карбонату (кальцит чи доломіт) і типом породи (кальцифір або мармур) як загалом, так і на окремих ділянках. Найімовірніше, коливання значень  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  зумовлені типом басейну, фаціальними умовами седиментації та подальшими мінеральними перетвореннями.

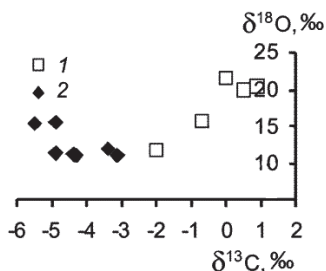


Рис. 9. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню у вмисних породах (1) і карбонатно-магнетитових рудних тілах (2) Молдовської та Слюсарівської ділянок, за [20].

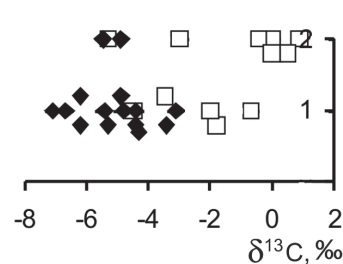


Рис. 10. Ізотопний склад вуглецю у карбонатних породах Молдовської (1) та Слюсарівської (2) ділянок, за [20]. Умовні позначення ті ж, що й на рис. 9.

Наявні поодинокі визначення  $\delta^{13}\text{C}$  графіту вмисних гнейсів: на Молдовській ділянці це значення становить  $-15,5$  ‰, на Бакшинській  $(-22,2)$  і  $(-32,7)$ , на Слюсарівській  $(-17,5)$  ‰, а в рудах Слюсарівської ділянки – до  $-6,0$  ‰.

**Основні породи Українського щита.** У південно-західній частині УЩ виявлено нікеленосну мафіт-ультрамафітову асоціацію нижньопротерозойського віку (Прутівський і Залізняківський масиви). Карбонати в породах представлені псевдоморфозами по темноколірних мінералах, прожилками, агрегатами з іншими вторинними мінералами (хлорит, серпентин та ін.), розсіяними вкрапленнями.

Ізотопний склад кисню й вуглецю карбонатів, за [26], показаний на рис. 11. Карбонати Прутівського масиву мають  $\delta^{18}\text{O} = +17,8...+20,5$  ‰ і  $\delta^{13}\text{C} = -6,9...-9,6$  ‰, Залізняківського – відповідно,  $+8,5...+23,6$  та  $0...-15,7$  ‰. З нечисленних визначень  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  випливає, що частина прожилкового кальциту Залізняківського масиву є найлегшою за вуглецем, а загалом джерело вуглецю й кисню було неоднорідне. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  графіту Прутівського масиву становить  $-10,5$  і  $-16,3$  ‰.

**Карбонатні породи невизначеного генезису.** Походження карбонатних порід, пов'язаних з зонами глибинних розломів, у районі сіл Маньківці (Придністер'я), Молдовка (Середнє Побужжя) та Казанка (басейн р. Інгул) однозначно не з'ясоване [58]. Ізотопний склад вуглецю й кисню в них вивчали за керном свердловин. За значенням  $\delta^{13}\text{C} = 0-4,4$  ‰ карбонати с. Маньківці є ізотопно найважчими серед порід дністерсько-бузької серії (рис. 12, 1). Молдовська структура дещо подібна до Чернігівської зони Приазов'я. Можливо, тому на цій ділянці в карбонатно-магнетитових рудах значення

$\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  (відповідно,  $-2,0...-4,9$  та  $+11,0...+12,7$  ‰) близькі до карбонатитових у Чернігівській зоні. У Казанківській зоні розломів автори праці [58] за одиничними визначеннями виділили три генетичні групи карбонатів: 1) мармури і кальцифіри з  $\delta^{13}\text{C} = 5,7$  і  $\delta^{18}\text{O} = 21,5$  ‰; 2) карбонатно-силікатні породи з  $\delta^{13}\text{C} = 2,8$  і  $\delta^{18}\text{O} = 17,0$  ‰; 3) гідротермальні карбонати з  $\delta^{13}\text{C} = -4,3$  і  $-12,5$  ‰ та  $\delta^{18}\text{O} = 16,2$  і  $18,6$  ‰ (див. рис. 12, 3).

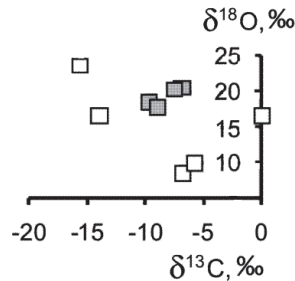


Рис. 11. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню в карбонатах основних порід Прутівського (сірі позначки) і Залізнякавського (світлі) масивів, за [26].

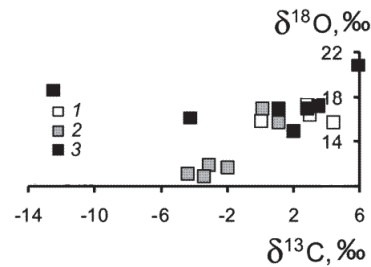


Рис. 12. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню в карбонатах невизначеного походження сіл Маньківці (1), Молдовка (2) і Казанка (3), за [58].

**Гідротермальні-метасоматичні утворення.** Для гідротермальні-метасоматичних процесів карбонати є типовими мінералами. Автори праці [58] зібрали відомості про значення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  в метасоматичних і гідротермальних карбонатах, представлених кальцитом, доломітом і сидеритом, з різних ділянок УЩ (рис. 13). Можна констатувати, що значення  $\delta^{13}\text{C} = 2,3-3,5$  і  $\delta^{18}\text{O} = 5,8-21,2$  ‰ мають метасоматичні карбонати, а  $\delta^{13}\text{C} = -3,8...-7,3$  і  $\delta^{18}\text{O} = +6,9...+21,0$  ‰ – гідротермальні. Зазначимо, що лише для трьох ділянок з чотирнадцяти наведено по два визначення, для решти – по одному.

**Породи і руди західного схилу Українського щита.** Під час розшуків кімберлітових трубок на західному схилі УЩ серед порід поліської серії верхнього рифею (ділянка Кухотська Воля) і стирської серії венду (ділянка Куликовичі) виявили диз'юнктивні порушення, які утворюють прирозломні грабени. У цих грабенах наявні своєрідні "сухі" тектонічні брекчії, серед яких, крім вмисних порід, трапляються уламки (брекчії) верхньосилурійських вапняків та інших порід, які нині є на значній відстані (колись були у розрізі на 1 000 м вище від рівня нинішнього ерозійного зрізу). Трапляються уламки ультраосновних порід з ксенолітами вапняків. Ізотопний склад вуглецю карбонатних брекчій ( $\delta^{13}\text{C}$  – від  $-4,2$  до  $+0,1$  ‰), їхнього цементу (від  $-3,3$  до  $+0,3$  ‰) та верхньосилурійських вапняків (від  $-2,5$  до  $+2,8$  ‰) [21] подібний і відповідає типовим морським карбонатам, які не зазнали гідротермальних змін (рис. 14). Кальцит із прожилків серед базальтів містить ізотопно легший вуглець:  $\delta^{13}\text{C} = -6,3...-9,6$  ‰.

На ділянках Рафалівка й Жиричі (Західна Волинь) у вендських вулканітах горизонту  $3A_1$  виявили гідротермальне зруденіння самородної міді. Вона міститься у мигдалекам'яних та масивних базальтах, їхніх туфах і туфобрекчіях. Мідь відкладалася в асоціації з хлоритом, кварцом, анальцимом, а також кальцитом (за  $T = 100-65$  °C).

Згідно з [45], кальцит за значеннями  $\delta^{13}\text{C} = -10,2...-13,8$  ‰ та  $\delta^{18}\text{O} = +21,5...+26,9$  ‰ (рис. 15) відповідає гідротермальним карбонатам. Подібним є взірець кальциту з туфобрекчії:  $\delta^{13}\text{C} = -8,7$  ‰ і  $\delta^{18}\text{O} = 13,3$  ‰. Кальцит з карбонатної брекчії з  $\delta^{13}\text{C} = -0,3$  ‰ і  $\delta^{18}\text{O} = 28,8$  ‰ близький до осадових карбонатів. Результати ізотопних визначень вугле-

цю й кисню засвідчують, що для кристалізації кальциту був залучений вуглець осадового походження, органічної речовини та кисень метеорних вод.

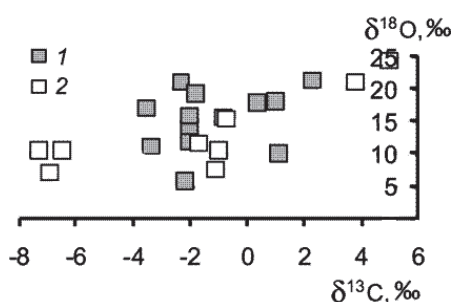


Рис. 13. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню карбонатів з метасоматичних (1) і гідротермальних (2) порід різних ділянок УЩ, за [58].

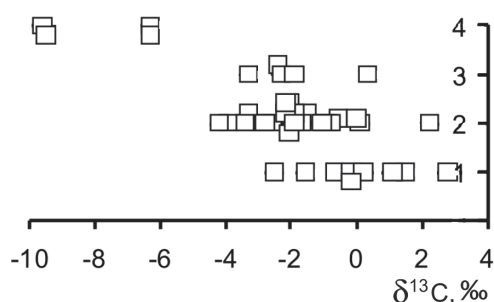


Рис. 14. Ізотопний склад вуглецю в породах західного схилу УЩ, за [21]:  
1 – вапняки силуру; 2 – уламки карбонатних брекчій; 3 – цемент брекчій; 4 – гідротермальний кальцит із діабазів.

Халькозин-цеолітова мінералізація приурочена до Репкінського розлому [36]. Вмісними породами є гідротермально змінені базальтові туфи й туфопісковики берестовецької і слуцької світи волинської серії венду. З самородною міддю асоціюють барит, сфалерит, галеніт, халькопірит і самородне золото. Взірці для досліджень відбирали зі свердловини. У туфах і туфопісковиках берестовецької світи вуглець кальциту ( $\delta^{13}\text{C}$  – від  $-5,6$  до  $1,0$  ‰) ближчий до вуглецю карбонатів осадових порід, а за  $\delta^{18}\text{O}$  ( $19,3$ – $29,9$  ‰) – до формаційної води (див. рис. 15). Кальцит з прожилку слуцької світи є найлегшим ( $\delta^{13}\text{C} = -20,4$  ‰), що свідчить про залучення в розчини органічного вуглецю. Різниця в ізотопному складі і вуглецю, і кисню карбонатів Рафалівки та Репкінського розлому зумовлена, очевидно, літологічним складом рудовмісних порід.

**Карбонатні породи Призовського блока.** Сачкинська світа представлена мармурами й кальцифірами кальцит-доломітового складу. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатів становить  $2,2$ – $4,4$  ‰, а  $\delta^{18}\text{O}$  –  $14,7$ – $24,0$  ‰ [58]. Карбонати темрюцької світи ізотопно легші за вуглецем ( $\delta^{13}\text{C} = -0,2$ ... $-0,4$  ‰) за значень  $\delta^{18}\text{O} = 20,4$ – $21,5$  ‰. Загалом наведені дані про співвідношення  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  карбонатів обох світ Призов'я засвідчують, що це типові морські утворення, які за ізотопним складом найважчі серед карбонатних порід Українського щита (рис. 16).

Важливим джерелом корисних копалин є карбонатити, тому їхні прояви на УЩ детально досліджують мінералогічними, геохімічними та ізотопними методами.

Породи Чернігівської карбонатитової зони містяться серед високометаморфізованих утворень лозоватської світи докембрію і представлені лужними ультрабазитами, нефеліновими сієнітами, карбонатитами й фенітами. Розрізняють три відміни дайкових карбонатитів: сьовіти, ольвініти й бейфорсити (доломітові карбонатити). За ізотопним складом вуглецю й кисню зазначені відміни подібні [29] (рис. 17, 1):  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-4,5$ ... $-6,5$  ‰, а  $\delta^{18}\text{O}$  –  $+5,3$ ... $+11,7$  ‰, що відповідає мантієвій природі порід. Лише в деяких карбонатах зафіксовано варіації значень  $\delta^{18}\text{O}$  і  $\delta^{13}\text{C}$ , що зумовлено частковим впливом побічних чинників. Карбонатити Чернігівської зони як магматогенні утворення [7] містять графіт з  $\delta^{13}\text{C} = -7,9$ ... $-11,0$  ‰ (див. рис. 17, 3). Це підтверджує [1] порівняно відновлювальні абісальні умови їхнього формування.

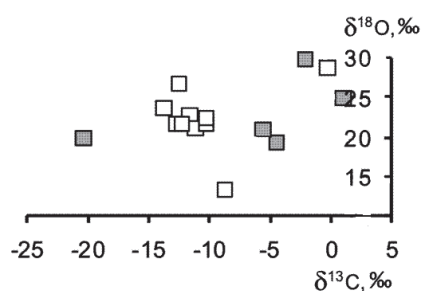


Рис. 15. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню кальциту в базальтах з мідною мінералізацією Рафалівської ділянки (світлі позначки) та базальтових туфопісковиках берестовецької світи з мідно-цеолітовою мінералізацією (сірі позначки), за [36, 45].

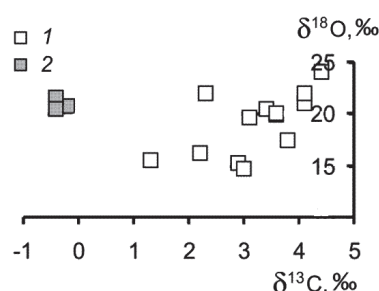


Рис. 16. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню в осадових карбонатах сачкинської (1) і тернюцької (2) світ Приазов'я, за [58].

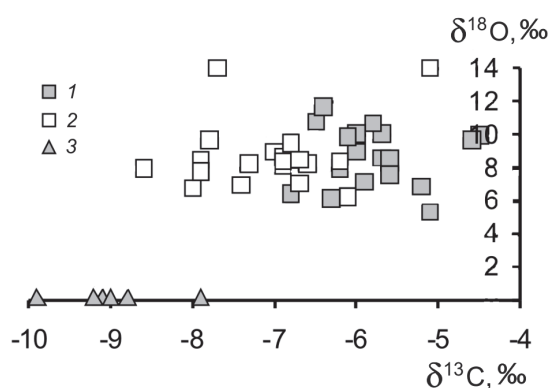


Рис. 17. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню в мінералах карбонатитів Приазов'я, за [1, 23, 29]:

1 – карбонати, Чернігівська зона; 2 – карбонати, Октябрський масив; 3 – графіт, Чернігівська зона.

Октябрський лужний масив розташований у південно-східній частині Приазовського блока серед гранітоїдів східноприазовського інтрузивного комплексу. Породи карбонатитового типу залягають серед утворень лужної серії у вигляді пластових тіл, жил і прожилків. Їхній мінеральний склад типовий для карбонатитів. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  у карбонатах визначено [23] у взірцях із пластових тіл, жил і прожилків (див. рис. 17, 2):  $-5,1 \dots -8,6$  та  $+6,2 \dots +9,7$  ‰, відповідно. Від карбонатитів Чернігівської зони породи Октябрського масиву відрізняються “легшим” вуглецем. Мінералогічні, геохімічні та ізотопні дані свідчать [23] про наявність мантійного джерела карбонатної речовини.

У праці [15] наведено декілька визначень  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатів з карбонатитів Новополтавського масиву Чернігівської зони. У трьох визначеннях  $\delta^{13}\text{C}$  вуглець є важчим ( $-3,8 \dots -4,9$  ‰), у двох – легшим ( $-8,1$  і  $-8,6$  ‰) (рис. 18), порівняно з переважними значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатів із карбонатитів Чернігівської зони (див. рис. 17, 1). Графіт із карбонатитів Новополтавського масиву має  $\delta^{13}\text{C} = -7,9 \dots -10,9$  ‰ (див. рис. 18), що близько до значень, показаних на рис. 17.

У межах Покрово-Кириївської зони (Приазов'я) на контакті лужних інтрузій з породами ефузивів виявили карбонатні жили і прожилки доломітового й кальцитового

складу. На підставі поодиноких визначень  $\delta^{13}\text{C}$  автори праці [58] дійшли висновку, що зазначені карбонати мають різний генезис – осадовий, карбонатитовий і гідротермальний (рис. 19).

**Карбонатитові туфи Дніпровсько-Донецької западини.** Заслужують на увагу карбонатитові туфи, розкриті надглибокою свердловиною Леляки-500 в інтервалі 5 146–5 389 м у породах фаменського віку. Результати визначень ізотопного складу вуглецю в них такі (див. рис. 18):  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-6,8...-12,5$  ‰ в уламках і цементі карбонатитових туфів,  $-0,2...-9,4$  – у девонських вапняках,  $-9,5$  і  $-6,5$  ‰ – у гідротермальному кальциті. За мінеральним складом і значеннями  $\delta^{13}\text{C}$  з карбонатів автори праці [41] зачислили карбонатитові туфи до продуктів глибинного карбонатитового розплаву, пов'язаних з вулканічною діяльністю в давній рифтовій зоні.

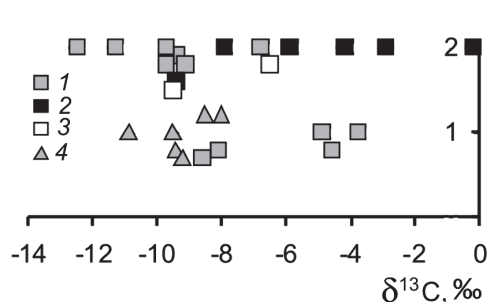


Рис. 18. Ізотопний склад вуглецю карбонатів і графіту з карбонатитів Новополтавського масиву (1) та карбонатитових туфів Дніпровсько-Донецької западини (2), за [15, 41]:

1 – карбонатити й карбонатитові туфи; 2 – вапняки девону; 3 – гідротермальні карбонати; 4 – графіт.

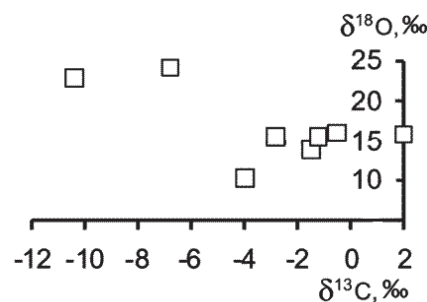


Рис. 19. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню в карбонатах Покрово-Кириївської зони Приазов'я, за [58].

У **Карпатському регіоні** ізотопний склад вуглецю вивчали в карбонатах рудних товщ і рудовмісних порід, у  $\text{CO}_2$  включень та в органічних мінералах [4, 6, 11, 19, 27, 31, 59 та ін.].

**Рудні родовища Закарпаття** приурочені до порід двох типів. У міоценовому вулканогенно-осадовому комплексі Вигорлат-Гутинського пасма розташоване Берегівське рудне поле з однойменним золото-поліметалевим та іншими родовищами і Вишківське рудне поле з відпрацьованими ртутними родовищами та рудопроявами золота й поліметалів. З метаморфічними породами Мармароського масиву пов'язані золоторудні родовища. Найдетальніше ізотопними дослідженнями вуглецю й кисню в мінералах,  $\text{CO}_2$  та водню й кисню в  $\text{H}_2\text{O}$  флюїдних включень охоплено Берегівське золоторудне родовище [4, 6, 19, 27, 58].

Результати визначень  $\delta^{13}\text{C}$  у гідротермальному кальциті, органічних мінералах та  $\text{CO}_2$  включень у рудних мінералах і кварці Берегівського золото-поліметалевого й Вишківського ртутного родовищ зведені на рис. 20. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  гідротермальних карбонатів Берегівського й Вишківського родовищ коливається незначно: від  $-4,7$  до  $+3,2$  ‰, що відповідає типовим морським карбонатам (див. рис. 20, 1). Органічні мінерали (кертисит, тверді, аморфні та в'язкі бітуми) Вишкова та антраксоліт за значенням  $\delta^{13}\text{C} = -19,1...-28,2$  ‰ близькі до важких нафт.



Значення  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  включень у рудних (сфалерит, галеніт) і нерудних (кварц, барит, флюорит, анкерит) мінералах становить  $-15,4\dots-20,5$  ‰; ці значення близькі до  $\delta^{13}\text{C}$  органічних мінералів. Ізотопно найважчий вуглець  $\text{CO}_2$  включень ( $-11,6$  ‰) виявили в одному зрізці сфалериту, а найлегший ( $-24,6\dots-26,3$  ‰) – у трьох пробах кварцу (див. рис. 20).

За нечисленними даними співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню гідротермальні ( $T_{\text{гом}} = 180\text{--}200$  °C) карбонати Берегівського родовища близькі до карбонатів морського походження (рис. 21).

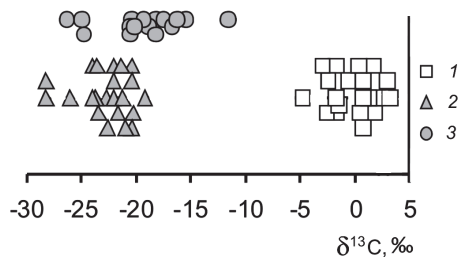


Рис. 20. Ізотопний склад вуглецю гідротермальних карбонатів (1), органічних мінералів (2) та  $\text{CO}_2$  включень у рудних мінералах (3) Берегівського й Вишківського родовищ Закарпаття, за [3, 6, 19, 27, 31, 58].

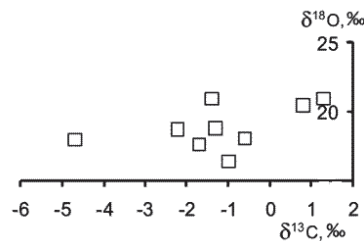


Рис. 21. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню в гідротермальних карбонатах Берегівського родовища, за [6, 31, 58].

**Золоторудні родовища Мармароського масиву.** У північно-західній частині масиву серед порід протерозойського й палеозойського віку виявлено золоторудні прояви і родовище Сауляк. Рудні зони залягають серед сланців кварц-карбонат-серицитового і кварц-карбонат-хлоритового складу. У вмісних породах є мармури і вуглисті сланці.

Ізотопний склад вуглецю доломіту з кварц-карбонатних порід родовища Сауляк визначали [59] в центрі рудної зони (штольня 1) та на її поверхні (канава). У центрі рудної зони значення  $\delta^{13}\text{C}$  коливаються незначно: від  $-1,1$  до  $-4,6$  ‰ (рис. 22), а на поверхні одержано дві групи значень  $\delta^{13}\text{C}$ :  $+0,4\dots+1,5$  і  $-0,7\dots-3,6$  ‰. Автори [59] припускають, що породи центральної частини (у межах штольні) зазнали інтенсивнішої переробки, порівняно з поверхневою, унаслідок формування зруденіння.

За співвідношенням  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  у карбонатах родовища Сауляк [31] (рис. 23) також можна виділити дві групи значень. Перша з  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-2,3$  до  $+1,0$  ‰ і  $\delta^{18}\text{O}$  від  $18,5$  до  $29,6$  ‰ (див. рис. 23, 1) – це мармури; друга – відповідно, з  $-4,7\dots-15,0$  та  $+9,7\dots+17,2$  ‰ – це карбонати з рудовмісних кварц-карбонат-серицитових утворень (див. рис. 23, 2). Як видно з рис. 22 і 23, вуглець карбонатів із рудовмісних порід в обох випадках ізотопно легший порівняно з вуглецем безрудних порід. У вуглистих сланцях  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-17,2$ ,  $-19,2$  та  $-26,2$  ‰.

Ми зіставили значення  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  з об'ємним вмістом  $\text{CO}_2$  у включеннях з мінералів різних об'єктів. На рис. 24 відображені значення  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  включень у “смердючому” кварці графітових родовищ, жильному кварці Клишківського золоторудного родовища і рудних родовищ Донбасу, а також кварці пегматитів Волині [3, 17, 25, 34, 50, 53]. Зазначимо, що розкид значень  $\delta^{13}\text{C}$  у “смердючому” кварці (див. рис. 24, 1) пов'язаний з територіальною різномірністю об'єктів. На Клишківському родовищі (див. рис. 24, 2) за високого вмісту  $\text{CO}_2$  у газовій фазі значення  $\delta^{13}\text{C}$  коливається в широких межах. Достатньо значний інтервал  $\delta^{13}\text{C}$  зафіксовано для  $\text{CO}_2$  включень у кварці з пегматитів Волині за



високого вмісту  $\text{CO}_2$  у включеннях (див. рис. 24, 3). Найвужчий інтервал  $\delta^{13}\text{C}$  визначено для  $\text{CO}_2$  включень у жильному кварці Донбасу (див. рис. 24, 4) за найчіткіше вираженої відсутності залежності між  $\delta^{13}\text{C}$  і об'ємним вмістом  $\text{CO}_2$  у складі газової фази включень. Отже, можна констатувати, що різниця в ізотопному складі вуглецю  $\text{CO}_2$  включень у кварці на різних об'єктах зумовлена однорідністю чи неоднорідністю вихідного джерела вуглецю для  $\text{CO}_2$  і не залежить від вмісту  $\text{CO}_2$  (об'ємного чи масового) у складі газової фази включень мінералоутворювального флюїду.

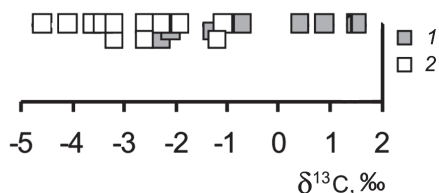


Рис. 22. Ізотопний склад вуглецю карбонатів з поверхні рудної зони (1) та її центральної частини (2) родовища Сауляк, за [59].

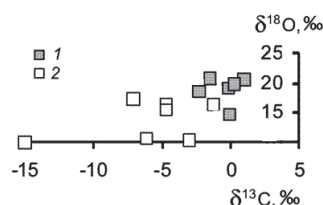


Рис. 23. Співвідношення ізотопного складу вуглецю й кисню карбонатів із мармурів (1) та рудовмісних порід (2) родовища Сауляк, за [31].

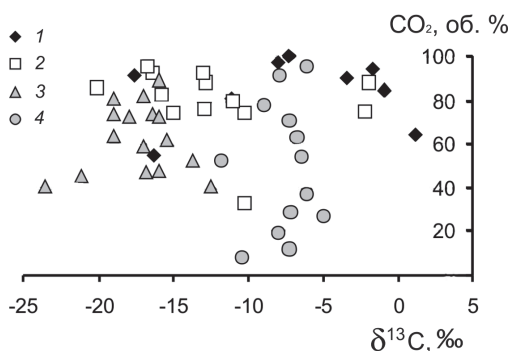


Рис. 24. Співвідношення між ізотопним складом вуглецю  $\text{CO}_2$  та його об'ємним вмістом у складі газової фази включень у кварці з різних родовищ України, за [3, 17, 25, 34, 50, 53]: 1 – “смердючий” кварц графітових родовищ; 2 – жильний кварц Клишівського родовища; 3 – кварц пегматитів Волині; 4 – жильний кварц рудних родовищ Донбасу.

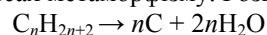
З відображених на численних діаграмах даних про ізотопний склад вуглецю та співвідношення ізотопів вуглецю й кисню в карбонатах та  $\text{CO}_2$  включень у мінералах практично не можна достовірно визначити, навіть з урахуванням геологічних даних, що джерелом вуглецю й кисню була мантія. Якщо за значенням  $\delta^{13}\text{C}$  вуглець карбонатів чи  $\text{CO}_2$  включень відповідає мантійному, то геологічні умови не дають вагомих підстав для такого твердження. Винятком є хіба що карбонатити Чернігівської зони та Октябрського лужного масиву (див. рис. 17), де значення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  відповідають мантійним. Магматична природа карбонатитів Чернігівської зони підтверджена наявністю включень карбонатного розплаву в бадделіті, хоча, як відзначають автори [7], утворення карбонатитів може відбуватися в широкому інтервалі температури та середовищі різного складу й агрегатного стану: розплав, водно-сольовий розплав (розплав–розчин), водний розчин. Можна припустити, що абісальні умови в поєднанні з відновлювальним мінералоутво-

ривальним середовищем є вирішальним чинником у формуванні ізотопного складу вуглецю карбонатитів. На підставі аналізу геологічних умов та ізотопного складу вуглецю й кисню мантійним можна вважати вуглець карбонатитових туфів Дніпровсько-Донецької западини (див. рис. 18) та Покрово-Кириївської зони (див. рис. 19).

Магматичними утвореннями є гранітні пегматити Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів. Однак вуглець  $\text{CO}_2$  із включень у мінералах гранітів, графічних зон пегматитових тіл і мінералах вільного росту в занірках, а також вуглець карбонатів є набагато легшим від мантійного (див. рис. 1). Це зумовлено, як зазначено, короною природою гранітів рапаківі.

Особливу увагу приділено вивченню ізотопного складу вуглецю графіту й карбонат-графітових парагенезисів на різних об'єктах УЩ. Такі парагенезиси наявні як у високо-температурних утвореннях (кристалічні вапняки, кальцифіри басейну р. Тетерів, Верхнього й Середнього Побужжя, Приазов'я, породи інгуло-інгулецької серії), так і в низькотемпературних гідротермальних (Завалівське родовище, Криворіжжя та ін.) (див. рис. 2). Механізм утворення кристалічного графіту, згідно з М. Семененком, В. Соболевим, В. Солоненком та іншим дослідникам, є, по суті, гідротермальним. А це означає, що процесу кристалізації графіту передують перехід органічного вуглецю вмісних порід у флюїдну фазу. Такий перехід підтверджено [52] завдяки аналізу геологічних умов локалізації графіту на Сибірській платформі та експериментальному моделюванню природної мультисистеми осадові породи-пластова вода-вуглеводневі сполуки в різних комбінаціях їхнього хімічного складу.

Докембрійські товщі містили значну кількість органіки. До стадії катагенезу вони продукували значні об'єми нафтових вуглеводнів, у тім числі важких. Ці вуглеводні були складовою або флюїдною фазою, або самостійною водно-вуглеводневою флюїдою і брали участь у подальших процесах метаморфізму. Розкладання вуглеводнів за схемою



зі зростанням  $PT$ -параметрів привело до утворення кристалічного графіту. Саме формування графіту за такою схемою позначилося на легкому ізотопному складі вуглецю, близькому до вуглецю нафтових вуглеводнів, а також на наявності первинних включень графіту в первинних породоутворювальних мінералах безкарбонатних товщ на графітових родовищах.

Першоджерелом вуглецю ізотопно важкого графіту були карбонатні породи. Підтвердженням цього є близькість ізотопного складу графіту в асоціації з кристалічними вапняками на Завалівському родовищі (див. рис. 2, 3), у породах інгуло-інгулецької серії (див. рис. 2, 6) та на інших об'єктах. Кристалізація ізотопно важкого графіту, пов'язаного з декарбонізацією вапняків, очевидно, відбувалась за схемою  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ . Так само, очевидно, кристалізувався графіт з окисненого органічного вуглецю.

Співвідношення  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{графіт}}$  використовують для обчислення температури мінералоутворення. Зокрема, це виконано для графітових родовищ і карбонатних порід Побужжя [15, 28, 55, 56 та ін.]. Такі обчислення ґрунтуються на визначеній у [61, 62] теоретичній залежності коефіцієнта ізотопного фракціонування між графітом і карбонатом від температури за умов рівноваги. Наведені у праці [15] значення розподілу ізотопів між графітом і карбонатом для температурних меж окремих фацій метаморфізму УЩ виявились значно "легшими" порівняно з теоретичними розрахунками [61, 62] для цих фацій. За природних умов карбонат-графітовий парагенезис кристалізується з "неоднорідного середовища", можливо, лише за винятком карбонатитів Чернігівської зони,

які утворились з карбонатного розплаву. Для них обчислено [29] температуру кристалізації за графіт-карбонатним парагенезисом; ці значення збігаються з визначеною за включеннями карбонатного розплаву температурою кристалізації баделеїту [7].

Для інших об'єктів УЩ (р. Тетерів, с. Завалля, Побужжя) дослідники [15 та ін.] обчислили за [61] температуру мінералоутворення за графіт-карбонатними парагенезисами; часто вона не відповідає походженню таких парагенезисів і геологічним даним. Тому використання співвідношення  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{графіт}}$  у графіт-карбонатному парагенезисі для визначення температури мінералоутворення без чіткої генетичної доказовості їхньої парагенності досі проблематичне.

Для мафітів Прутівського й Залізняківського масивів Побужжя (див. рис. 11) за нечисленними аналізами не можна чітко з'ясувати межі коливань  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  у різнотипних карбонатних виділеннях. Про такі межі свідчать значення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах невизначеного походження (див. рис. 12). Небагато даних про ізотопний склад вуглецю й кисню в карбонатах є щодо Покрово-Кириївської зони (див. рис. 19) та Берегівського родовища (див. рис. 21).

Переважає більшість карбонатів рудних і нерудних родовищ є різнотемпературними гідротермальними утвореннями. Це і визначає їхню природу/належність. Джерела вуглецю й кисню гідротермальних карбонатів різні. На Клишівському та Юрківському золоторудних родовищах ізотопний склад вуглецю карбонатів і  $\text{CO}_2$  включень у кварці ідентичний, вуглець є продуктом окиснення графіту (див. рис. 3). Близькі за ізотопним складом вуглецю  $\text{CO}_2$  включень і гідротермальних карбонатів родовища Балка Широка та Сергіївське (див. рис. 4). На підставі абсолютних значень  $\delta^{13}\text{C}$  і зв'язку родовищ з інтрузивними породами зеленокам'яної формації можна стверджувати, що частина карбонатів містить вуглець, близький до мантийного. Більшість же карбонатів Балки Широкої та Сергіївського родовища за  $\delta^{13}\text{C}$  ближча до морських осадових утворень. Це узгоджується з думкою про вирішальний вплив на локалізацію зруденіння літологічного складу вмісних порід, які містили вапняки.

Для гідротермальних карбонатів рудних і безрудних утворень Донбасу (див. рис. 5) джерелом вуглецю слугували осадові карбонати. У гідротермальних карбонатах значення  $\delta^{13}\text{C}$  коливається від  $-5,0$  до  $+4,0$  ‰, що відповідає вуглецю морських карбонатів. Облегшений вуглець  $\text{CO}_2$  включень у кварці золоторудних родовищ зумовлений надходженням у мінералоутворювальні розчини окисненого органічного вуглецю (див. рис. 5). Підтвердженням цього є наявність включень кериту у кварці й кальциті (див. рис. 5, 6) та облегшеного вуглецю у вапнякових брекчіях. Значні коливання ізотопного складу кисню в гідротермальному кальциті Донбасу є свідченням полігенного джерела кисню (див. рис. 6).

Аналогічну картину виявлено на Берегівському й Вишківському родовищах Закарпаття. За  $\delta^{13}\text{C}$  (див. рис. 20) і співвідношенням  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  (див. рис. 21) гідротермальні жильні карбонати з рудних жил відповідають типовим морським утворенням. Вуглець  $\text{CO}_2$  включень у рудних і нерудних мінералах набагато легший (див. рис. 20, 2) і близький до вуглецю органічних мінералів.

Небагато визначень  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  кальциту із проявів мідної мінералізації серед вулканогенних порід Волині. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  і  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатів Рафалівки та Репкінського розлому достатньо змінні (див. рис. 15). Різниця у співвідношеннях  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах зумовлена типом порід, у яких локалізована мідна мінералізація.

Ізотопний склад вуглецю й кисню доломіту і сидериту залізорудних родовищ Криво-ріжжя (див. рис. 7) відповідає, головню, морським карбонатам. Наявність облегшеного кисню в карбонатах з онколитами (як і на інших ділянках УЩ) зумовлена конкретними локальними умовами формування залізистих порід.

Постачальником вуглекислоти для утворення морських карбонатів є мантійний дво-оксид вуглецю з  $\delta^{13}\text{C} = -7,0$  ‰. Досліджувані карбонатні породи докембрію й фанерозою території України мають значення  $\delta^{13}\text{C}$  від  $-5,0$  до  $+5,0$  ‰. Такий інтервал зумовлений фракціонуванням вуглецю в системі  $\text{CO}_2\text{--HCO}_3$  за стабільної температури води в різних типах морських басейнів.

Значимо, що перекристалізація осадових карбонатів на стадії діагенезу, катагенезу і метаморфізму відбувалася за участю похованих седиментаційних вод, які, згідно з результатами водної витяжки з вапняків Передкарпаття, мали гідрокарбонатно-кальцієво-магнієвий склад.

Карбонатні породи західної частини УЩ (див. рис. 8) і сачкинської світи Приазов'я (див. рис. 16) – це типові морські утворення. Карбонати сачкинської світи і басейну р. Тетерів найважчі за ізотопним складом вуглецю. З карбонатними породами західної частини щита пов'язані прояви рідкісних металів і карбонатно-магнетитових руд. Якщо ізотопний склад карбонатів вмісних порід Середнього Побужжя коливається від  $-4,0$  до  $+2,0$  ‰, то карбонати з карбонатно-магнетитових рудних тіл містять ізотопно легший вуглець з  $\delta^{13}\text{C} = -4,0\text{...}-8,0$  ‰. Подібну тенденцію зафіксовано в карбонатах із вмісних порід і рудних тіл родовища Сауляк (див. рис. 22, 23) та інших об'єктів. Суттєві зміни ізотопного складу вуглецю карбонатів з рудних тіл пов'язані з метасоматичними перетвореннями під час відкладання рудних компонентів.

Приклади практичного використання різниці між ізотопним складом вуглецю й у парі з киснем у мінералах (сполуках) із вмісних порід і рудних зон (тіл) для розшукових цілей та генетичних побудов наведені в численних публікаціях [13, 14, 16, 25, 31 та ін.]. За результатами наведених вище даних з розподілу ізотопного складу вуглецю між його сполуками в процесах мінералогенезу можна констатувати таке. Ізотопний склад вуглецю карбонатів, графіту, органічних мінералів,  $\text{CO}_2$  включень залежить від первинного джерела вуглецю. Це стосується й кисню вуглецевмісних сполук. Значення  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  включень мінералоутворювального флюїду залежить лише від джерела вуглецю і не залежить від об'ємного чи масового вмісту  $\text{CO}_2$  у флюїді.

1. Багдасаров Ю. А. Изотопный состав сосуществующих графитов и карбонатов из карбонатитов Черниговской зоны (Приазовье) и некоторые черты их генезиса / Ю. А. Багдасаров, Л. А. Банникова, Н. Н. Ивановская // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 262, № 4. – С. 967–970.
2. Братусь М. Д. Изотопний склад вуглецю карбонатів з пегматитів Корсунь-Новомиргородського плутону / М. Д. Братусь, Р. І. Стащишин // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1972. – № 10. – С. 867–869.
3. Братусь М. Д. Изотопный состав углерода  $\text{CO}_2$  включений в кварцах золоторудного проявления Украинского щита / М. Д. Братусь, А. К. Бабынин, Г. П. Мамчур // Изотопная геохимия процесса рудообразования. – М. : Наука, 1988. – С. 189–193.

4. Братусь М. Д. Углеводородные соединения Закарпатской ртутной провинции / М. Д. Братусь, Г. П. Мамчур, З. В. Шабо // Геол. журн. – 1980. – Вып. 40, № 1. – С. 104–111.
5. Вивчення рудоконтролюючих факторів основних золоторудних родовищ Українського щита / [В. С. Монахов, В. М. Загнітко, Г. В. Артеменко та ін.]. – К. : УкрДГРІ, 2002. – 64 с.
6. Витык М. О. Эволюция гидротермальных растворов в рудообразующей системе Береговского месторождения (Закарпатье) / М. О. Витык, Л. З. Скакун, Ю. Н. Демихов // Геология рудных месторождений. – 1993. – Т. 35, № 2. – С. 142–150.
7. Возняк Д. К. Включения затвердевших расплавов в бадделеите из карбонатитов Приазовья / Д. К. Возняк, В. Н. Квасница, В. М. Крочук // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 259, № 4. – С. 952–955.
8. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геохимии / Э. М. Галимов. – М. : Наука, 1973. – 382 с.
9. Генетические особенности графита центральной части Украинского щита / В. Н. Загнитко, С. А. Галий, В. С. Мельников, Т. П. Хомяк // Минерал. сб. – 1992. – № 46, вып. 2. – С. 57–63.
10. Горовой А. Ф. Изотопный состав углерода гидротермальных карбонатов рудных районов Донбасса / А. Ф. Горовой, Г. П. Мамчур // Геохимия. – 1979. – № 1. – С. 149–153.
11. Жуков Ф. И. Комплексные изотопно-геохимические исследования метасоматоза в Восточных Карпатах / Ф. И. Жуков, Ю. Н. Демихов, А. С. Рябоконт // Геология Советских Карпат : [Сб. науч. тр.]. – Киев : Наук. думка, 1989. – С. 78–82.
12. Загнітко В. М. Ізотопний склад кисню і вуглецю карбонатних порід Верхнього Побужжя і їх генезис / В. М. Загнітко // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1978. – № 11. – С. 963–966.
13. Загнітко В. М. Мінералогічні та ізотопно-геохімічні фактори формування Клинецького золоторудного родовища / В. М. Загнітко, В. С. Монахов, Ю. Ф. Великанов // Мінерал. журн. – 1999. – Т. 21, № 4. – С. 45–56.
14. Загнитко В. Н. Особенности изотопного и вещественного состава карбонатных пород Среднего Побужья и их генезис / В. Н. Загнитко // Вопросы геохимии, минералогии, петрографии и рудообразования : [Сб. науч. тр.]. – Киев : Наук. думка, 1979. – С. 195–199.
15. Загнитко В. Н. Изотопный состав графита в породах Украинского щита / В. Н. Загнитко, И. П. Луговая // Минерал. журн. – 1986. – Т. 8, № 1. – С. 44–56.
16. Загнитко В. Н. Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород / В. Н. Загнитко, И. П. Луговая. – Киев : Наук. думка, 1989. – 316 с.
17. Зинчук И. Н. Флюидный режим гидротермального минералообразования Центрального Донбасса / И. Н. Зинчук, В. А. Каложный, А. С. Щирица. – Киев : Наук. думка, 1984. – 102 с.
18. Золоторудные месторождения Украинского щита / В. Б. Коваль, Ю. М. Коптюх, М. А. Ярошук и др. // Геология рудных месторождений. – 1997. – Т. 39, № 3. – С. 229–246.
19. Ізотопний склад вуглецю органічних мінералів гідротермальних проявів Закарпаття / М. Д. Братусь, Г. П. Мамчур, З. І. Ковалишин, З. В. Шабо // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1975. – № 6. – С. 490–492.

20. Изотопно-геохимические особенности карбонатно-магнетитовых руд западной части Украинского щита / М. А. Ярошук, Л. Т. Савченко, В. Н. Загнитко, В. И. Власенко // Геол. журн. – 1981. – Т. 41, № 4. – С. 44–50.
21. Изотопный состав углерода карбонатных брекчий западного склона Украинского щита / М. Д. Братусь, Г. П. Мамчур, И. Н. Иванив [и др.] // Минерал. сб. – 1984. – № 36, вып. 2. – С. 87–89.
22. Изотопный состав элементарного углерода из метаморфических пород докембрия / А. В. Сидоренко, Ю. А. Борщевский, Св. А. Сидоренко [и др.] // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 206, № 2. – С. 463–466.
23. Карбонатные породы Октябрьского щелочного массива (Украинский щит) / Е. М. Коваль, С. Н. Стрекозов, В. Н. Загнитко, И. П. Луговая // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1988. – № 7. – С. 128–133.
24. Квасниця В. М. Різновиди сферолітів графітів з родовищ і рудопроявів України / В. М. Квасниця, В. Г. Яценко, В. М. Загнітко // Мінерал. журн. – 1998. – Т. 19, № 2. – С. 34–39.
25. Ковалишин З. И. Изотопный состав углерода углекислого газа и метана минералообразующих флюидов / З. И. Ковалишин, Г. П. Мамчур // Геохимия. – 1990. – № 12. – С. 1778–1782.
26. Когут К. В. Природа вуглекислих флюїдів у нікеленосних мафіт-ультрамафітах Волинського мегаблоку / К. В. Когут, В. М. Загнітко, С. А. Галій // Доп. АН України. – 1992. – № 5. – С. 97–101.
27. Коржинский А. Ф. Битумы в ртутных месторождениях Советского Закарпатья / А. Ф. Коржинский, В. П. Калиш // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1976. – Ч. 104, вып. 2. – С. 194–201.
28. Коржинский А. Ф. Изотопный состав углерода графита и карбонатов из гнейсов архея Украинского щита как индикатор условий образования графита / А. Ф. Коржинский, Г. П. Мамчур // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1978. – Ч. 107, вып. 4. – С. 442–448.
29. Лугова І. П. Відношення  $O^{18}/O^{16}$  і  $C^{13}/C^{12}$  в карбонатах Чернігівської зони і проблема їх генезису / І. П. Лугова, С. Г. Кривдик, В. М. Загнітко // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1978. – № 1. – С. 21–24.
30. Луговая И. П. Изотопные отношения  $C^{13}/C^{12}$  и  $O^{18}/O^{16}$  в докембрийских графит-карбонатных породах Криворожья как показатель их органогенности / И. П. Луговая, А. М. Снежко, Л. И. Проскурко // Седьмое Всесоюз. совещ. по стабильным изотопам в геохимии : тез. докл. – М., 1978. – С. 245–247.
31. Луговая И. П. Генезис оруденения в фундаменте Восточных Карпат по данным изотопного состава кислорода и углерода / И. П. Луговая, Н. К. Ширинбеков, В. Н. Загнитко // Геология Советских Карпат : [Сб. науч. тр.]. – Киев : Наук. думка, 1989. – С. 98–104.
32. Лукьянов В. Т. Природный синтез углеродистых веществ нефтяного ряда в пегматитах Вольни / В. Т. Лукьянов, Р. В. Лобзов, В. Т. Попов // Дегазация Земли и геотектоника : Третье Всесоюз. совещ. : тез. докл. – М. : Наука, 1991. – С. 144–145.
33. Мамчур Г. П. Изотопный состав углерода углекислоты из разнотемпературных включений в кварце пегматитов Вольни / Г. П. Мамчур, Д. К. Возняк, З. И. Ковалишин // Второй симпоз. по применению стабильных изотопов в геохимии : тез. докл. – М., 1968. – С. 60–61.

34. Мамчур Г. П. Генезис занорышевых пегматитов Волини по данным  $\delta^{13}\text{C}$  / Г. П. Мамчур, А. Д. Матвиенко, О. А. Ярыныч // Геол. журн. – 1975. – Т. 35, вып. 3. – С. 91–98.
35. Мамчур Г. П. Ізотопний склад вуглецю жильних графітів / Г. П. Мамчур, З. В. Шабо, О. О. Яринич // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1975. – № 2. – С. 115–117.
36. Медно-цеолитовая минерализация в базальтовых туфах на западном склоне Украинского щита и природа минералообразующих растворов / В. А. Шумлянский, Е. И. Деревская, Е. Д. Сынгаевский, Н. С. Черникова // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1991. – № 9. – С. 136–139.
37. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини / [Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин, В. Т. Латыш, Ю. Г. Сорокин]. – Львов : Вища школа, 1973. – 359 с.
38. Мінералого-геохімічні і ізотопні дослідження золотоджеспілітових руд Балки Широкої / Ю. О. Фомін, Л. Т. Савченко, Ю. М. Деміхов, В. М. Петько // Мінерал. зб. – 1995. – № 48, вип. 1. – С. 110–114.
39. Наумко І. Нові дані з мінералогії, геохімії та генезису пегматитів заноришового (камерного) типу України / І. Наумко // Мінерал. зб. – 2002. – № 51, вип. 2. – С. 58–68.
40. Наумко І. М. Особливості мінералоутворення в заноришових пегматитах Волині за ізотопним складом вуглецю карбонатів / І. М. Наумко, Г. П. Мамчур, О. О. Яринич // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1982. – № 7. – С. 14–17.
41. Об взрывных карбонатах Днепровско-Донецкой впадины / З. М. Ляшкевич, А. И. Марушкин, Г. П. Мамчур, О. А. Ярыныч // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1978. – № 51. – С. 69–72.
42. О генезисе гидротермальной минерализации Донбасса по данным изотопной геохимии / В. А. Корчемагин, Б. С. Панов, В. И. Купенко [и др.] // Геохимия. – 1980. – № 3. – С. 408–415.
43. О метаморфизме докембрийских углеродистых сланцев Кривого Рога (по данным изучения изотопного состава углерода) / Е. К. Лазаренко, Г. П. Мамчур, З. В. Шабо, В. Н. Квасница // Минерал. журн. – 1979. – Т. 1, вып. 2. – С. 90–93.
44. Панов Б. С. Про ізотопний склад кисню та вуглецю Донецького басейну / Б. С. Панов, В. О. Корчемагін, І. Пілот // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1974. – № 3. – С. 225–227.
45. Природа гидротермальных розчинів в деяких проявах самородної міді на Волині / І. П. Лугова, І. В. Квасница, В. М. Загнітко [та ін.] // Мінерал. журн. – 2006. – № 4. – С. 74–81.
46. Природа и генетические особенности органических минералов и веществ Славянского ртутного рудопроявления / А. В. Любинецкая, Б. В. Зациха, З. В. Шабо, Г. П. Мамчур // Минерал. сб. – 1980. – № 34, вып. 1. – С. 32–39.
47. Про ізотопний склад вуглецю в карбонатах західної частини УЩ / М. П. Щербак, І. П. Лугова, В. М. Загнітко, Е. В. Мельничук // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1978. – № 12. – С. 1085–1088.
48. Сковородникова Е. А. Изучение изотопного состава углерода карбонатов и графита в породах ингулецкой серии / Е. А. Сковородникова, Г. П. Мамчур, О. А. Ярыныч // Докл. АН УРСР. Сер. Б. – 1981. – № 2. – С. 37–39.

49. Состав растворов включений в кварцах из кимберлитовых пород Западной Якутии / Н. Н. Зинчук, М. Д. Братусь, И. М. Наумко, Ю. П. Мельник // Минерал. сб. – 1994. – № 47, вып. 1. – С. 61–67.
50. Состав флюидных включений в минералах золоторудного проявления в Украинском щите / М. Д. Братусь, С. Д. Вишталюк, А. К. Бабынин, И. В. Литвин // Минерал. сб. – 1989. – № 43, вып. 1. – С. 84–87. 8
51. Физико-химические условия альбитизации в занорышевых пегматитах Волыни / М. Д. Братусь, И. М. Наумко, В. А. Калужный, П. К. Вовк // Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов : [Сб. науч. тр.]. – Л. : Наука, 1983. – С. 156–164.
52. Физико-химические условия графитизации углеводородсодержащих пород (на примере запада Сибирской платформы) / А. Е. Конторович, А. Л. Павлова, А. В. Хоменко, Г. А. Третьяков // Геохимия. – 1997. – № 6. – С. 563–570.
53. Флюїдний режим мінералогенезу та ізоотпна природа компонентів флюїдів у вуглецьвмісних комплексах Українського щита / М. Братусь, Ю. Белецька, Ю. Демихов [та ін.] // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 196–208.
54. Хіміко-генетичні співвідношення стабільних ізоотпів вуглецю графітів і карбонатів Заваллівського родовища / Й. В. Грінберг, Г. П. Мамчур, З. В. Шабо, М. Д. Братусь // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1971. – Вип. 26. – С. 69–77.
55. Шабо З. В. Исследования изотопного состава графита и карбонатов Завальевского месторождения / З. В. Шабо, Г. П. Мамчур // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 209. – С. 209–212.
56. Шабо З. В. Изотопный состав углерода карбонатов графитового месторождения с. Завалье / З. В. Шабо, Г. П. Мамчур, О. А. Ярыныч // Геол. журн. – 1975. – Т. 35, вып. 5. – С. 98–104.
57. Щербак Н. П. Генезис карбонатов в мраморах и кальцифирах Украинского щита по изотопным данным / Н. П. Щербак, И. П. Луговая // Геол. журн. – 1978. – Т. 38, № 6. – С. 43–53.
58. Щербак Н. П. Изотопная геология Украины / Н. П. Щербак, Е. Н. Бартницкий, И. П. Луговая. – Киев : Наук. думка, 1981. – 248 с.
59.  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатах кристаллических пород Карпат, вмещающих золоторудные проявления / Г. П. Мамчур, З. И. Ковалишин, О. А. Ярыныч, В. Е. Гниломедов // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1978. – № 51. – С. 30–34.
60.  $\delta^{13}\text{C}$  углекислоты во включениях в кварцах из жил УЩ / Г. П. Мамчур, О. Н. Вынар, Б. Г. Ремешило, О. А. Ярыныч // Пятое Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии : тез. докл. – Уфа, 1976. – С. 183–184.
61. Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite–carbon, dioxide–graphite, methane–hydrogen–water vapor / Y. Bottinga // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1969. – Vol. 33, N 1. – P. 49–64.
62. Valley J. W.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  exchange between calcite and graphite: a possible thermometer in Grenville marbles / J. W. Valley, J. R. O'Neil // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1981. – Vol. 45, N 5. – P. 411–419.



**CARBON AND OXYGEN ISOTOPIC COMPOSITION IN MINERALS  
OF ORE-BEARING AND HOST ROCKS OF UKRAINIAN DEPOSITS****M. Bratus'**

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU  
Naukova St. 3a, UA – 79060 Lviv, Ukraine  
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

Present information about carbon and oxygen isotopic composition in minerals of various Ukrainian deposits has been analysed. It is set that the host rocks have been the sources of carbon in all cases, and isotopic composition of carbon and oxygen in carbonates and in CO<sub>2</sub> of inclusions in minerals has been changed during the mineral-forming processes.

*Key words:* isotopic composition, carbon, oxygen, carbonates, graphite, carbon dioxide, mineral-forming processes, deposit, Ukraine.

**ІЗОТОПНИЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА  
В МИНЕРАЛАХ РУДОНОСНЫХ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УКРАИНЫ****М. Братусь**

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины  
79053 г. Львов, ул. Научная, 3а  
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

Проанализировано особенности изотопного состава углерода и кислорода в минералах разнообразных месторождений и рудопроявлений Украины. Установлено, что во всех случаях источником углерода были вмещающие породы, а в процессе минералообразования изотопный состав углерода и кислорода карбонатов и CO<sub>2</sub> включений в минералах изменяется.

*Ключевые слова:* изотопный состав, углерод, кислород, карбонаты, графит, диоксид углерода, минералообразование, месторождение, Украина.

Стаття надійшла до редколегії 25.02.2011

Прийнята до друку 09.11.2011