

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.02.020>
УДК 553.2

К.В. Рєпіна, аспірант. Донецький національний технічний університет
85302, м. Покровськ, Україна, пл. Шибанкова, 2
E-mail: ecoseka@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1382-2105>

Т.П. Волкова, д-р геол. наук, проф. Донецький національний технічний університет
85302, м. Покровськ, Україна, пл. Шибанкова, 2
E-mail: volter4@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2492-6310>

В.М. Загнітко, д-р геол. наук, проф. Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"
03022, Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: zagnitkow@i.ua
ResearcherID I-2246-2018

В.С. Мороз, наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: office.igmr@gmail.com

Л.І. Проскурка, мол. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: igmrproskurko@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-5760-2000>

ПРО ЕТАПНІСТЬ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ У КАРБОНАТНИХ ПОРОДАХ ЗОНИ ЗЧЛЕНУВАННЯ ДОНБАСУ З ПРИАЗОВСЬКИМ МЕГАБЛОКОМ (НА ПРИКЛАДІ НОВОТРОЇЦЬКОГО РОДОВИЩА)

Наведено результати вивчення геохімічних особливостей карбонатних порід і рудних асоціацій зони зчленування Донецької складчастої області та Приазовського мегаблоку Українського щита, зокрема Новотроїцького родовища карбонатної сировини та суміжних ділянок. Новотроїцьке родовище складається з ряду блоків, що обмежені з усіх боків скидами. Північна межа західної ділянки родовища проходить по західному закінченню Південно-Волноваського скиду. З півдня ділянку обмежує субширотний Доломітний скид. Західна межа цієї ділянки збігається з Велико-Анадольським скидом. Рудна мінералізація на родовищі представлена сульфідами Cu , Pb , Zn , Mo та ін. Сульфідна мінералізація трапляється як у прожилках, так і у вигляді вкраплеників піриту, халькопіриту, борніту, арсенопіриту, халькозину в основній масі порід. У кварцових прожилках або зонах дроблення в асоціації з халькопіритом, галенітом, сфалеритом, присутні зерна молібденіту. У деяких свердловинах Новотроїцького родовища, розташованих поблизу Велико-Анадольського скиду, в породах карбону виявлена флюоритова мінералізація. Ізотопно-геохімічні дослідження карбонатних жил та прожилків і вмісних порід, з урахуванням інших геохімічних та мінералогічних особливостей, дало змогу виявити кілька груп карбонатних парагенезів, які відповідають етапам мінералоутворення. Перший етап мінералоутворення в зоні зчленування Донбасу з Приазовським блоком Українського щита, зумовлений динамікою морського режиму в карбоні. Зразки звичайних вапняків Новотроїцького родовища мали типовий для подібних порід ізотопний склад вуглецю і кисню карбонатів. Наявність від'ємних значень $\delta^{13}\text{C}$ вказує на зміну морського режиму у бік більш відновлювальних умов, характерних для раннього візе C_1^a . Другий і третій етапи мінералоутворення пов'язані з фазами

Цитування: Рєпіна К.В., Волкова Т.П., Загнітко В.М., Мороз В.С., Проскурка Л.І. Про етапність мінералоутворення у карбонатних породах зони зчленування Донбасу з Приазовським мегаблоком (на прикладі Новотроїцького родовища). *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 2. С. 20—31. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.02.020>

тектоніко-магматичної активізації у девонську і перм-тріасову епохи. В цілому переважали середньо- і низькотемпературні рудоутворювальні гідротерми. З підвищенням температури з карбонатних порід виділялась вода, яка під час взаємодії з вмісними породами перетворювалась на мінералоутворювальний флюїд. У результаті проходження її через проникні тріщинуваті, брекчіювані і меланжовані карбонатні породи, відбувалося перевідкладення карбонатної речовини і утворення рудних мінералів. Діапазон зміни ізотопного складу цих карбонатів варіює в широких межах залежно від температури флюїдів. Подальші етапи мінералоутворення реалізовувались у процесах багаторазового розчинення-перевідкладення карбонатів, пов'язаних із тектонічними блоковими дислокаціями Зони зчленування і циркуляцією розчинів у проникних ділянках порід. При цьому тривав абіогенний розподіл ізотопів вуглецю, коли в залишкових карбонатах відбувалося нагромадження важкого ізотопу ^{13}C , а легші ізотопи ^{12}C покидали зони мінералізації.

Ключові слова: вапняки, доломіти, тектонічні зони, штоки андезитів, рудопрояви, ізотопний склад карбонатів, процеси мінералоутворення.

Вступ. Район Новотроїцького родовища розташований у Південно-Донбаській металогенічній зоні, площа якої обмежена Північно- та Південно-Волноваськими глибинними розломами. За структурно-тектонічним районуванням ця територія належить до зони зчленування Приазовського кристалічного масиву з Донецькою складчастою спорудою. Тектонічна будова району характеризується наявністю трьох структурних поверхів, розділених між собою поверхнями неузгодженого залягання порід. Нижній структурний ярус представлений глибоко метаморфізованими утвореннями докембрію. До середнього ярусу відносять відкладення девону і карбону. Верхній ярус складений породами кайнозою, які неузгоджено залягають на породах нижнього карбону, іноді верхнього девону або докембрію. Розташування району родовища на межі двох великих, різних за віком і фаціальним складом структур призвело до розвитку складної плікативної і диз'юнктивної тектоніки, зумовило його блокову будову. Тектонічні порушення мають переважно північно-західне і широтне простягання. Також відомий ряд субмеридіональних порушень, які зміщують субширотні зони.

У цьому районі виділяють два етапи магматичної активізації — докембрійський і палеозойський. До палеозойського етапу віднесені девонські відклади, що представлені вулканітами та ефузивно-осадковими породами миколаївської (D_{2mk}), антонівської (D_{2-3an}), долгінської (D_3dl) і роздольненської (D_3rs) світ, породами андезит-трахіандезитового комплексу (P_2-T_1), що поширені у вигляді штоків, дайок, міжпластових інтрузій. Найпотужніші тіла андезитів приурочені до призамкової частини субмеридіональної Новотроїцької антиклиналі. Особливу роль у структурному контролі локалізації порід андезит-трахіандезитового комплексу відіграли субмеридіональні розло-

ми і вузли їх перетину із субширотними зонами глибинних розломів [6]. Смуга карбонатних порід нижнього карбону тягнеться з південного заходу на північний схід. Карбонатні породи утворюють пологу монокліналь, нахилену на північ під кутом 7—12°.

У Південно-Донбаській металогенічній зоні виявлені численні прояви кольорових, радіоактивних і рідкісних металів, золоте, срібно-поліметалева та молібденова зруденіння, прояви кімберлітів та флюориту [1, 6, 7, 13]. Більша частина рудопроявів характеризується комплексними мінеральними асоціаціями. Таке розмаїття рудної мінералізації спонукало багатьох дослідників до визначення процесів і джерел рудної речовини. З метою пошуку родовищ корисних копалин, уточнення геологічної будови району та ділянок розташування мінералізації тривали багаторічні геофізичні та геодинамічні дослідження, буріння картувальних і пошукових свердловин. Більшість дослідників схильні вважати, що усі прояви рудної мінералізації зумовлені тривалістю та складністю геологічної історії регіону.

Серед виявлених рудопроявів найпоширенішою є поліметалева мінералізація, прояви якої зафіксовано у багатьох свердловинах Новотроїцької площі у ході геологічного картування та експлуатації родовища [6]. Сульфідна мінералізація наявна у прожилках, і у вигляді вкраплеників піриту, халькопіриту, борніту, арсенопіриту, халькозину в основній масі порід. Кальцитові жили з поліметалевим зруденінням є у Північному та Південному кар'єрах Каракубського родовища, розташованого на схід від Новотроїцької площі [10, 14]. Вмісні вапняки тут катаклазовані і густо помережані кальцитовими прожилками. Рудна мінералізація представлена галенітом та сфалеритом і приурочена до ділянок брекчіювання вмісних порід. Окрім головних мінералів у жилі наявні

пірит та інші сульфідні. У Стельському кар'єрі був виявлений прояв сульфідної руди у вигляді дрібнозернистих, майже зливних агрегатів піриту, що заповнювали тріщини у карбонатних породах. На думку [17], активні гідротермальні процеси відбувалися на дні раннього турнейського моря за рахунок активної взаємодії морської води і глибинного магматичного джерела. Стратиформна поліметалева мінералізація встановлена у пісковиках девонських відкладів. Рудопрояв мідної мінералізації пов'язаний із породами антонівської і миколаївської світи девону [14]. У кварцових прожилках або зонах дроблення в асоціації з халькопіритом, галенітом, сфалеритом трапляються вкрапленники молібденіту [13]. Торій-уранове родовище і прояв кобальт-марганцевих руд встановлені на північному сході від с. Миколаївка. Вони приурочені до базальних горизонтів миколаївської світи білого девону, контакти яких з гранітоїдами кристалічного фундаменту мають чітко виражений тектонічний характер. Пісковики і гранітоїди тріщинуваті, брекчійовані, катаклазовані, мілонітизовані. Супутниками торій-уранового зруденіння є Pb, Zn, Cu, Mo [7].

У карбонатних породах турнейського та візейського ярусів встановлено самородне золото. Із рудних мінералів найпоширенішим є пірит, представлений кількома генераціями [12]. Тонкорозсіяне золото міститься в епігенетичному піриті, піротині, миш'яковистому піриті, арсенопіриті, а також у апокарбонатних метасоматитах (доломітизованих, кальцитизованих вапняках, джаспероїдах). У меншій кількості наявні інші сульфідні: сфалерит, галеніт, піротин, арсенопірит, халькопірит, кіновар. Самородне золото і мідь були також встановлені у тонкошаруватій пачці чорних кременистих сланців стельської світи (C_1^{ve}) в північно-західному борту кар'єру "Центральний" Докучаєвського флюсо-доломітного комбінату. У зонах тектонічного меланжу, представлених гідротермальними аргілізитами у Східному і Новотроїцькому кар'єрах, встановлено промислово значущий вміст REE ітрієвоземельної групи рудної формації [1].

За даними щодо експлуатації родовищ карбонатної сировини досліджуваного регіону, гідротермальні процеси в карбонатній товщі найінтенсивніше проявлені поблизу тектонічних порушень і представлені окварцюванням, доломітизацією, кальцитизацією, піритизацією

та аргілізацією. У деяких свердловинах Новотроїцького родовища, розташованих поблизу Велико-Анадольського скиду, в породах карбону виявлена флюоритова мінералізація. Вона пов'язана із процесами окварцювання, що представлені зернами кварцу із підвищеним вмістом флюориту, свинцю і срібла. Вкрапленники флюориту в прожилках кальциту встановлені серед вапняків карбону, а також в андезитових порфіритах перм-тріасового комплексу порід, поблизу Східного кар'єру. Флюоритова мінералізація спостерігається і серед девонських магматичних порід (Новотроїцький прояв). При цьому посткарбонна флюоритова мінералізація має вкрай локальний характер і просторово прив'язана до пізньогерцинських дайок.

Об'єкти та методи дослідження. У досліджуваному регіоні наявні геохімічно спеціалізовані девонські магматичні породи, при цьому більшість рудопроявів розташовано у карбонатних породах, що пов'язано з гідротермальними процесами. Вони відбувались під час нагромадження морських карбонатних відкладів і пізніше — на стадіях діагенезу та епігенезу карбонатних порід.

Отже, головною метою наших досліджень було встановлення етапів і ймовірного джерела мінералоутворення у породах зони зчленування Приазовського кристалічного масиву з Донецькою складчастою спорудою за даними розвідки Новотроїцького родовища.

Карбонатні породи нижнього карбону Новотроїцького родовища розкриті кар'єрами Новотроїцького рудоуправління. Горизонти високоякісної флюсової карбонатної сировини змінюються горизонтами нерівномірно доломітизованих вапняків, доломітів із прошарками глинистих сланців. Деякі горизонти мають темний колір за рахунок органічної речовини та вуглистих сланців. Новотроїцьке родовище карбонатної сировини складається з ряду блоків, обмежених з усіх боків скидами. Північна межа західної ділянки родовища проходить по західному закінченню Південно-Волноваського скиду. З півдня ділянку обмежує субширотний Доломітний скид. Західна межа цієї ділянки збігається з Велико-Анадольським скидом. Карбонатна товща представлена вапняками, доломітизованими вапняками та доломітами. Звичайні вапняки турнейського і візейського ярусів нижнього карбону району досліджень належать до органогенних, пере-

важно дрібнодетритусових, слабо метаморфізованих. Кожен стратиграфічний горизонт турнейського і візейського ярусу Новотроїцького родовища має особливості літологічного складу, що свідчать про неодноразові зміни умов нагромадження карбонатних відкладів — зменшувалися глибина, температура і солоність басейну [16]. На це вказують наявність шару аркозового пісковика (в покрівлі підгоризонту $C_1^t b_1$), тонких шарів вапняно-глинистих і вуглистих сланців ($C_1^t a$, $C_1^t b$, $C_1^v a$, $C_1^v e$), прошарку окремених порід із жовнами кременю (табл. 1).

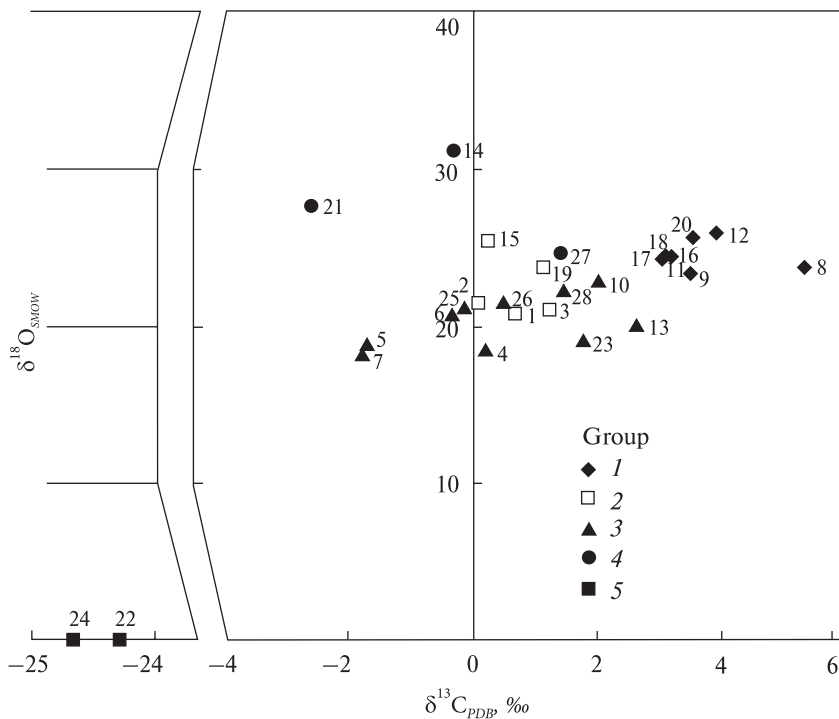
Дуже поширені процеси доломітизації, окварцювання та сульфідизації карбонатних порід, є новоутворення вторинного кальциту у вигляді гнізд і прожилків. Майже всі різновиди порід вміщують багато викопної фауни, наявна вторинна мінералізація у вигляді січних прожилків кварц-карбонат-сульфідного складу, сульфідних вкраплень, розташованих у зонах дроблення, закарстованих і гідротермально перероблених карбонатних породах, які представлені уламками первинних карбонатних порід, кварцу, глинистих мінералів з гідроксидами заліза, іноді із сульфідами. Поширені

процеси вилуговування, що супроводжуються значними скупченнями глинистих мінералів.

Окрім геологоструктурної позиції родовища вельми важливими у з'ясуванні генетичних особливостей рудопроявів є відомості щодо ізотопного складу і термобарометричних досліджень мінералів. У досліджуваному регіоні неодноразово проводилися такі дослідження [6]. З метою подальшого уточнення цих даних ми дослідили ізотопний склад кисню і вуглецю карбонатів. Вибір проб зроблено у стратиграфічних горизонтах діючих кар'єрів Новотроїцького родовища — Західного та Східного (Мехрудник) за різновидами карбонатних порід, що відбивають зміну умов мінералоутворення (наявність органічної речовини, доломітизація, вторинна кальцитизація, сульфідизація). Найбільшу увагу приділено горизонту $C_1^v a$, який унаслідок літологічної витриманості за простяганням і падінням є маркувальним на всіх родовищах карбонатних порід зони зчленування Приазовського кристалічного масиву з Донбасом. Визначення вмісту ізотопів вуглецю та кисню зроблені на мас-спектрометрі МІ-12-01 (аналітики В.С. Мороз, Л.І. Проскурка), проаналізовано 28 проб

Таблиця 1. Літологічний склад карбонатних порід стратиграфічних горизонтів Новотроїцького родовища
Table 1. Lithological composition of carbonate rocks in the stratigraphic horizons of the Novotroitsk deposit

Горизонт	Літологія горизонтів	Кількість проб
$C_1^t a_1$	Темно-сірі і чорні висококременисті вапняки з частими прошарками вапнякових вуглисто-глинистих сланців. Вся товща вапняків нерівномірно доломітизована. Підгоризонт завершує брекчія, що складається з уламків вапняку, зцементованих вапняково-глинистим матеріалом	2
$C_1^t a_2$	Зливні і напівзливні вапняки, що перешаровуються з нерівномірно доломітованими вапняками і доломітами з невеликими прошарками і примазками глинистих сланців	4
$C_1^t b_1$	Сірі, дрібно-середньозернисті доломіти, доломітовані вапняки з рівномірним ступенем доломітизації і, частково, вапняки. У низах спостерігаються стилітові шви	3
$C_1^t b_2$	Сірі, темно-сірі до чорних вапняки, зливні, напівзливні дрібно-середньозернисті доломіти. Трапляються прошарки вуглисто-глинистих і вапняково-глинистих сланців потужністю 3—5 см, сліди окреміння та доломітизації в нижній частині підгоризонту	4
$C_1^t c$	Товстошаруваті, сірі і світло-сірі, дрібнозернисті вапняки з зернами кальциту розміром до 2—3 мм, вміщують пачку чорних і темно-сірих напівзливних вапняків із лінзами і жовнами кременю	
$C_1^t d_1$	Зливні вапняки сірого кольору, з тонкими лінзами кременів і прошарками окремених вапняків	
$C_1^t d_2$	Темно-сірі і чорні дрібнозернисті вапняки з великою кількістю фауни	
$C_1^v a$	Дрібно-середньозернисті тонкошарові бітумінозні вапняки темно-сірого, майже чорного кольору з прошарками вуглисто-глинистих сланців і великою кількістю викопної фауни	9
$C_1^v b + c$	Одноманітні, досить щільні середньо-тонкозернисті темно-сірі та сірі вапняки. Місцями породи горизонту світліші і більш грубозернисті. Іноді в покрівлі горизонту є жовна кременю	6
$C_1^v d$	Темно-сірі та сірі середньо- і грубозернисті вапняки, що містять жовна і малопотужні (до 5—7 см) шари чорних кременів	



Співвідношення ізотопного складу вуглецю та кисню в карбонатних породах Новотроїцького родовища. Щодо груп проб (див. пояснення у тексті); цифри на рисунку — номери проб, відповідають зазначеним у табл. 2

The ratio of the isotopic composition of carbon and oxygen in the carbonate rocks of the Novotroitsk deposit. Regarding groups of the samples (see explanation in the text); numerical values in the figure — sample numbers corresponding to those specified in Table 2

порід. Каталог проб і результати ізотопного аналізу наведено у табл. 2.

Результати. Усі відібрані зразки можна розподілити у 5 груп. Групу 1 складають незмінні вапняки, де кальцит у вигляді кристалічно-зернистих утворень заміщує органігенний матеріал. До групи 2 увійшли карбонатні породи, утворені унаслідок метасоматичного заміщення вихідних карбонатних порід. Серед відібраних зразків — доломітизовані вапняки, доломіти, джаспероїди з кальцитом пізнішої генерації, головним чином, у вигляді прожилкових форм. Групу 3 складають гідротермально змінені карбонати. Кальцит різного кольору (від білого до рожевого) утворює гніздоподібні і прожилкові виділення у метасоматично змінених вихідних карбонатних породах. Зразки групи 4 відібрано у зонах підвищеної проникності порід. Це проби керну зі свердловини 5-19, що перетинала шток порід андезит-трахіандезитового комплексу (P_2-T_1). Кілька зразків відібрано у зонах аргілізації карбонатних порід. До групи 5 віднесено органічну речовину бітумінозних вапняків (горизонт C_1^va) та стилітових швів, що поширені на горизонтах карбонатних порід Новотроїцького родовища.

Отримані результати визначення ізотопного складу порід Новотроїцького родовища зображені на рисунку. Ізотопний склад кисню в усіх зразках порід змінюється від максималь-

ного $\delta^{18}O_{SMOW}$ — 31,19 ‰ (аргілізований сланець чорного кольору горизонту C_1^va) до мінімального 19,05 ‰ (карбонатний матеріал стилітового шва Західного кар'єру). Діапазон варіювання ізотопів вуглецю $\delta^{13}C_{PDB}$ від 5,33 (високоякісний флюсовий вапняк горизонту $C_1^vb + c$ Західного кар'єру) до -2,66 ‰ (аргілізований вапняк у зоні брекчіювання горизонту C_1^va Західного кар'єру). Дуже легкий ізотопний склад вуглецю бітумів ($\delta^{13}C$ -25,3; -24,57 ‰) властивий органічній речовині карбонатних порід [5].

Зазвичай ізотопний склад карбонатів залежить від біологічних особливостей породотворювальних морських організмів, температури та ізотопного складу водного середовища, в якому відбувається їх нагромадження [18]. Збагаченість важким ізотопом кисню характерна для неметаморфізованих карбонатних морських вапняків. У різних періодах фанерозою відбувалися зміни клімату та пов'язаних із ним видового різноманіття фауни, ізотопного складу кисню і вуглецю морської води. Глобальні криві зміни ізотопного складу кисню і вуглецю побудовані для всіх періодів фанерозою і демонструють дуже великий діапазон варіювання ізотопного складу карбонатів [15]. Наведений діапазон варіювання ізотопного складу вуглецю у карбоні складає від -2 до +6 ‰, а кисню — від +14,05 до 30,02 ‰. При цьому значення $\delta^{18}O_{PDB}$ були перераховані нами за фор-

мулою [18]: $\delta^{18}\text{O}_{SMOW} = \delta^{18}\text{O}_{PDB} * 1,0295 + 29,5$; де 1,0399 і 1,0295 — коефіцієнти фракціонування. Порівнюємо отримані значення ізотопного складу по групах із наведеними зразками.

Діапазон варіювання ізотопів вуглецю зразків групи 1 $\delta^{13}\text{C}_{PDB}$ — від 3,13 до 5,33 ‰; $\delta^{18}\text{O}_{SMOW}$ — від 23,3 до 25,91 ‰. Середнє значення ізотопного складу 1 групи (8 проб) складає: $\delta^{13}\text{C} = 3,58$ ‰; $\delta^{18}\text{O} = 24,49$. Кальцит 1 групи зразків заміщує органогенний матеріал. Досить важкий ізотопний склад кисню карбонатів указує на можливу ізольованість морського басейну, що призводило до випаровування та збагачення морської води важким ізотопом.

Морські вапняки, що утворилися в квазірівноважній природній системі, зазвичай мають $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} 0 \pm 2,0$ ‰ [4]. На відміну від таких значень вуглець карбонатної речовини Новотроїцького родовища збагачений важким ізотопом. З одного боку, це може свідчити про відносно глибоководний морський режим нагромадження осадів, що призводить до часткової втрати легкого ізотопу вуглецю з глибиною. Це підтверджується досить великою потужністю горизонту $C_1^{vb} + c$, з якого було відібрано більшість зразків цієї групи. З іншого боку, наявність від'ємних значень $\delta^{13}\text{C}$ вказує на зміну морського режиму в бік більш відновлюваль-

Таблиця 2. Результати ізотопного аналізу проб із Новотроїцького родовища вапняків

Table 2. Results of isotopic analysis of samples from the Novotroitsk limestone deposit

Номер проби	Світа, ділянка	Опис проби	Вміст, ‰		Група проб
			$\delta^{13}\text{C}_{PDB}$	$\delta^{18}\text{O}_{SMOW}$	
<i>Кар'єр Східний "Мехрудник"</i>					
1	$C_1^{tb_1}$	Кальцитовий прожилок у вапняку	0,64	20,68	2
2	"	Доломіт з кальцитизацією	0,06	21,40	2
3	"	Плямисто-доломітований вапняк	1,23	21,01	2
4	C_1^{ta}	Гніздо кальциту рожевого кольору	0,19	18,43	3
5	"	Доломітований вапняк із гніздом кальциту	-1,78	18,90	3
6	"	Кальцитовий прожилок у доломітованому вапняку	-0,37	20,61	3
7	"	Гніздо кальциту рожевого кольору	-1,84	18,22	3
<i>Кар'єр Західний</i>					
8	$C_1^{vb} + c$	Вапняк звичайний	5,33	23,75	1
9	"	Вапняк звичайний	3,49	23,30	1
10	"	Кальцитовий прожилок у доломіті	1,99	22,91	3
11	"	Вапняк	3,17	24,45	1
12	"	Вапняк звичайний	3,90	25,91	1
13	"	Кальцитовий прожилок у вапняку	2,61	19,99	3
14	C_1^{va}	Аргілізований сланець чорного кольору	-0,36	31,19	4
15	"	Доломітований вапняк із фауною	0,21	25,52	2
16	"	Вапняк	3,13	24,40	1
17	"	Викопна фауна (мушля) у вапняку	3,01	24,22	1
18	"	Вапняк	3,07	24,32	1
19	"	Піритизований вапняк чорного кольору	1,09	23,60	2
20	"	Кальцитовий прожилок у вапняку	3,53	25,57	1
21	"	Аргілізований вапняк у зоні брекчіювання	-2,66	27,68	4
22	"	Бітум у вапняку	-24,57	—	5
23	Кар'єр Західний	Карбонатний матеріал стилітового шва	1,77	19,05	3
24	" "	Бітум стилітового шва	-25,32	—	5
25	Св. 5-19	Карбонатизований андезит, гл. 17,3 м	-0,19	21,15	3
26	Там само	Нижній контакт вапняково-глинистих сланців з андезитами, гл. 32,5 м	0,46	21,64	3
27	" "	Верхній контакт андезитів та вапняково-глинистих сланців, гл. 16 м	1,38	24,39	4
28	" "	Кальцит в уламку андезиту верхнього контакту, гл. 16,5 м	1,43	22,26	3

них умов, характерних для раннього візе ($C_1^v a$). Загалом, за визначеним ізотопним складом зразки групи 1 відповідають типовим морським карбонатам.

Групу 2 складають чотири зразки метасоматично змінених вапняків. Вони мають більший вміст "легких" ізотопів вуглецю. Діапазон варіювання $\delta^{13}C$ від 0,06 до 1,23. Це свідчить про перевідкладення карбонатної речовини. Частина карбонату кальцію виносилася розчинами вгору і відкладалася у вигляді кальцитових прожилків. У цьому випадку відбувається полегшення ізотопного складу вуглецю перевідкладених карбонатів. Частково полегшення ізотопного складу вуглецю може бути пов'язано із процесом доломітизації порід Новотроїцького родовища. При цьому відбувається збільшення концентрації магнію у середовищі, зростає фракціонування ізотопів і, відповідно, збагачення вуглецю карбонатів легким ізотопом [4]. Доломіти і доломітизовані вапняки мають більш "легкий" склад вуглецю. Значення $\delta^{18}O$, 21,01–21,40 ‰, дуже стабільні, що свідчить про витримані температури середовища мінералоутворення.

Найбільша за кількістю зразків (11) група 3 охоплює гідротермальні карбонати. Кальцит цих зразків має вигляд гнізд і карбонатних прожилків у метасоматитах та первинних карбонатних породах. Діапазон варіювання $\delta^{13}C$ від $-1,84$ до $2,66$; $\delta^{18}O$ від $18,43$ до $22,91$, середні значення $\delta^{13}C = 0,43$; $\delta^{18}O = 20,32$. Оскільки ізотопний склад кисню залежить від температури розчинів, то зразки цієї групи мають найбільший діапазон варіювання ізотопного складу кисню карбонатів. У порівнянні з раніше опублікованими даними [2], найширший діапазон варіювання ізотопного складу гідротермальних карбонатів у зоні зчленування становить: $\delta^{18}O = 10,5$ – $27,7$ ‰; $\delta^{13}C -10,7$ – $+3,7$ ‰. Середній ізотопний склад зразків гідротермальних карбонатів, наведений у цій роботі — $\delta^{13}C = +0,3$ ‰, близький до отриманих нами значень. Аналіз ізотопного складу зразків групи 3 наводить на висновок про відносно "напружений" режим існування морських організмів у місцевому басейні, де окиснювальні обстановки змінювалися відновлювальними. Поява від'ємних значень $\delta^{13}C$ у зразках цієї групи свідчить про наявність відновлювальних умов під час формування бітумінозних та вуглесто-глинистих порід горизонтів $C_1^t a$ і $C_1^v a$ Новотроїцького родовища (табл. 1). Широкий

інтервал зміни ізотопного складу цих зразків пояснюється різними температурами розчинів, що сприяли їх утворенню. Звичайно, чим вища температура цих процесів, тим більшою стає відмінність ізотопного складу гідротермальної речовини від первинних порід (джерел). Перекриття ділянок розташування точок ізотопного складу зразків груп 2 та 3 (див. рисунок) свідчить про єдність джерел.

Виняток становить гідротермальна мінералізація поблизу інтрузії. Під час відбору проб карбонатних порід ми дослідили контакт карбонатних порід із інтрузією андезитів (проби 25–28) і визначили, що з віддаленням від контакту з інтрузією відбувається підвищення вмісту важкого ізотопу вуглецю від $\delta^{13}C = -0,19$ (проба 25 на контакті) до $+1,38$ і $+1,43$ за максимального віддалення від контакту. Це підтверджує думку [4], що ближче до інтрузії підвищується концентрація магматогенної вуглекислоти, яка характеризується ізотопним складом $\delta^{13}C$ від $-0,3$ до $-2,5$ ‰. Тому зразки карбонатів, відібрані ближче до контакту, мають полегшений ізотопний склад вуглецю відносно стандарту. Поза зоною інтрузивного впливу породи, насичені органічною речовиною (горизонти $C_1^t b_2$ і $C_1^v a$), зберігають первинний ізотопний склад.

Групу 4 складають три зразки з нетиповими значеннями ізотопного складу, відібрані із зон певного тектонічного режиму, де проявлені процеси аргілізації. Зразки аргілізованих порід (проби 14, 21) збагачені легким ізотопом вуглецю. Це пояснюється наявністю біогенної вуглекислоти, що є типоморфною ознакою зон підвищеної проникності [11]. Відібрані зразки порід у зоні брекчіювання і тектонічного подрібнення переважно збагачені "легким" ізотопом вуглецю, а кисень цих зразків, навпаки, збагачений "важким" ізотопом. Максимальний з усіх отриманих нами результатів $\delta^{18}O = 31,18$ визначено саме у зразку аргілізованого сланцю, що може свідчити про підвищену температуру мінералоутворювального середовища.

Простежити зміни ізотопного складу карбонатів усієї зони зчленування Приазовського кристалічного масиву з Донецькою складчастою спорудою можна за даними виконаних раніше досліджень [6, 8]. Відповідно до них, кальцит Східного кар'єру Новотроїцького родовища мав такий ізотопний склад: $\delta^{13}C = +0,7$; $\delta^{18}O_{SMOW} +19,6$. Це відповідає даним групи 2 наших зразків. Ізотопний склад до-

ломіту зі Східно-Доломітного кар'єру Оленівського родовища, яке знаходиться на сході від Новотроїцького родовища, — $\delta^{13}\text{C} = +1,0$ і $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +17,7$ [6]. У кальциті порід (два зразки), відібраних на цьому ж руднику, встановлені значення $\delta^{13}\text{C} +0,1$ та $-3,3$, а $\delta^{18}\text{O} = +16,7$ і $+15,3$ [2, 9]. У цьому ж Докучаєвському районі Оленівського родовища ізотопний склад вуглецю кальциту показав значення $\delta^{13}\text{C} +1,8$ і $-2,6$, відповідно, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} +12,3$ і $+13,8$. У доломіті переважали більш "легкі" ізотопи вуглецю: $\delta^{13}\text{C} = -2,0$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} +16,8$ [1]. Кальцити з кар'єру "Південний" Каракубського родовища вапняків, розташованого на схід від Оленівського родовища (два зразки), мають ізотопний склад $\delta^{13}\text{C} -0,4$ і $-2,2$, відповідно, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} +15,1$ і $+13,0$. У карбонатах Покрово-Кириївської структури $\delta^{13}\text{C}$ змінюється від -10 до $+2$ ‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ відповідно, від $+10$ до $+25$ ‰ [2].

Виходячи з наведених даних можна дійти висновку, що у зоні зчленування Приазовського кристалічного масиву з Донецькою складчастою спорудою у східному напрямку від Новотроїцького родовища відбувається полегшення ізотопного складу вуглецю карбонатів, частково кисню. Це узгоджується із підвищенням температури середовища мінералоутворення у тому ж напрямку. Максимальна температура гідротермів установа сама у Покрово-Кириївській структурі зони зчленування. У результаті термобаричних досліджень рудного флюориту Покрово-Кириївського родовища визначено температуру до 280 °С, тиск $120-130$ атм [6]. Наявність у цій структурі усіх комплексів магматичних порід, відомих у зоні зчленування, свідчить про постійну присутність магматичного вуглецю. У Каракубському родовищі температура утворення малозалізного сфалериту становила близько 100 °С [10]. У Докучаєвському рудному районі температура мінералоутворення встановлена за генераціями кварцу: понад 200 (масивний кварц), $120-130$ °С (кристалічний кварц із брекчіюваних зон), 150 °С (халцедон), 40 °С (друзоподібно-кристалічний кварц із силіцидів) [12]. У районі Новотроїцького родовища встановлена температура гомогенізації газово-рідких включень у флюориті 185 °С (с. Новотроїцьке, балка Гадюча), а мінімальне значення — у кальциті Східно-Доломітного кар'єру — $60-80$ °С [6].

Завдяки виконаним раніше ізотопним дослідженням рудних мінералів установлено, що

геохімічні відмінності матеріалу рудних зон і вмісних порід проявлені слабо: ізотопний склад вуглецю і кисню карбонатів вмісних порід варіює в межах $\delta^{13}\text{C}$ від $+1,24$ до $+2,09$ ‰ і $\delta^{18}\text{O}$ від $+21,51$ до $+23,42$ ‰. Для карбонатного матеріалу рудних зон типові значення $\delta^{13}\text{C}$ від $+0,86$ до $+1,66$ ‰ і $\delta^{18}\text{O}$ від $+21,70$ до $+25,17$ ‰. Різко відрізняються від них кальцити пізніх жил ($\delta^{13}\text{C}$ від $-0,43$ до $+1,55$ ‰ і $\delta^{18}\text{O}$ від $+15,19$ до $+21,80$ ‰) [13]. Саме у пізніх генераціях мінералів за допомогою мікророзондового аналізу встановлені численні домішки рудних елементів [3, 12, 13]: кварц із брекчіюваних ділянок має підвищений вміст Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, V, Ti, Sn, Mn, Zr, Ga, Y, Yb, Ag, P, B. У середовищі мінералоутворення провідну роль відігравали вуглеводневі кремнієвмісні розчини [12]. Вони й спричинили загальне "полегшення" ізотопного складу пізніх генерацій мінералів.

Висновки. Наші дослідження ізотопного складу дали змогу обґрунтувати наявність кількох етапів мінералоутворення у карбонатних породах Новотроїцького родовища. Формування первинних карбонатних порід відбувалося у нестабільному динамічному морському режимі. На початку турнейського періоду спостерігалися більш відновлювальні умови, за яких накопичувалися вуглецьвмісні карбонатні породи горизонтів $C_1^a + b$. Пізніше вони поновилися у ранньому візі ($C_1^v a$). Під час формування таких горизонтів карбонатної товщі виникали ізольовані застійні басейни з безкисневими умовами, що сприяли збереженню органічної речовини і утворенню карбонатних бітумінозних і вуглисто-глинистих порід. Ізотопний склад вуглецю та кисню бітумів об'єкта дослідження (група 5) характеризується найбільшими від'ємними значеннями $\delta^{13}\text{C}$, що є типовим для подібних утворень.

Ізотопний склад вуглецю та кисню звичайних карбонатів (група 1) сформувався унаслідок обмінних процесів у ланцюгу атмосферний двоокис вуглецю \rightarrow вуглекислота морської води \rightarrow карбонат кальцію скелетів морських організмів і осадів. Результатом таких обмінів є значне ізотопне обваження вуглецю та кисню в скелетах морських організмів. Підвищення температури середовища мінералоутворення відбувалось, імовірно, за рахунок гідротермальних розчинів ендегенного походження, які досягали морського дна. Вони сприяли підвищенню вмісту важкого ізотопу вуглецю,

а також первинному нагромадженню рудної речовини.

Подальші етапи мінералоутворення характеризувались багаторазовим розчиненням і перевідкладенням карбонатів, пов'язаних із процесами тектоно-магматичної активізації та тектонічними блоковими дислокаціями зони зчленування Приазовського кристалічного масиву з Донбасом. При цьому відбувався абіогенний розподіл ізотопів вуглецю і залишкові карбонати збагачувалися його важким ізотопом. Це пояснює переважно позитивні значення $\delta^{13}\text{C}$ у відібраних пробах. Найбільша складова важкого ізотопного складу вуглецю карбонатних порід Новотроїцького родовища виникає саме за рахунок нагромадження менш рухомого ізотопу $\delta^{13}\text{C}$ у залишкових карбонатах процесів перегрупування мінеральної речовини.

У зонах тектонічного подрібнення, катаклазу, брекчіювання поширювалися процеси вилуговування та аргілізації первинних карбонатних порід. Саме в цих зонах формуються сприятливі умови утворення нових генерацій мінералів, відбувається поступове нагромадження і утворення сульфідів на стадії діагенезу за участі органічної речовини. Умови перенесення і відкладення рудної речовини у більшості випадків контролюються величиною рН розчинів. Оскільки сульфіди нестійкі в кислих розчинах, то перенесення свинцю, цинку, міді, срібла і багатьох інших металів можливе в кислих і лужних розчинах з їх перевідкладенням у карбонатних породах. Підтвердженням цьому служить значне поширення у карбонатних породах Зони зчленування халцедоноподібних алюмосилікатів, що містять кристалізаційну воду. Разом із переміщенням флюїду розігрітий бітум мігрує по тріщинах і розломах, нагромаджуючись у зонах підвищеної тріщинуватості порід, у замкових частинах антиклінальних структур. Бітумінозна речовина локалізується в карстових порожнинах, просочуючи вилуговані і доломітизовані вапняки. Вихідний діапазон варіювання ізотопного складу зразків групи 2 свідчить про їх метасоматичне низькотемпературне утворення. Надалі органічна речовина як геохімічний бар'єр сприяла подальшому нагромадженню і кристалізації рудної речовини.

Найрізноманітнішими були процеси гідротермального мінералоутворення. В цілому пе-

реважали середньо- і низькотемпературні рудоутворювальні гідротерми. З підвищенням температури відбувалося виділення води з карбонатних порід, яка під час взаємодії з вмісними породами перетворювалася на мінералоутворювальний флюїд. Головним джерелом мінералоутворювальних флюїдів були вмісні породи. На тлі первинної збагаченості органічною речовиною у карбонатних породах відбувалася інтенсивніша концентрація рудної речовини. Тріщинуваті, брекчіювані карбонатні породи, слугували колекторами і зоною розвантаження гідротермальних розчинів, із яких формувалися скупчення рудних мінералів. Діапазон зміни ізотопного складу зразків карбонатів групи 3 варіює в широких межах залежно від температури мінералоутворення. Перекриття полів ізотопного складу зразків груп 2 і 3 на рисунку свідчить про єдине джерело походження ізотопів.

Описуючи умови виникнення рудопроявів досліджуваного регіону, необхідно насамперед урахувати його просторове положення — межа між жорсткою структурою Українського щита і відносно молодою депресією Донбасу. За таких умов особливо інтенсивно розвиваються процеси аргілізації в карбонатних породах. Установлений перелік рудоутворювальних процесів, за даними усіх досліджень, складають виключно гідротермально-метасоматичні процеси: доломітизація, сульфідизація, сіліцитизація, вторинна карбонатизація, аргілізація. Рудопрояви галенітової мінералізації, за результатами раніше виконаних досліджень [9, 10], містять аномальний за ізотопним складом свинець *J*-типу. Він утворювався у процесах вилуговування свинцю із вуглисто-карбонатних порід. Підвищений вміст радіогенних ізотопів у свинці галеніту дає змогу говорити про ремобілізацію і перевідкладення рудної речовини, що пов'язано з епохами тектоно-магматичної активізації регіону. Оскільки процес гідротермальної аргілізації порід відбувається за більш закритих умов під впливом висхідних розчинів, що виходять на поверхню по системі розривних порушень і зонах підвищеної проникності, джерелом рудної речовини слід вважати вмісні, частково ендегенні, геохімічно спеціалізовані породи та глибинні гідротерми. Це підтверджують і отримані дані щодо ізотопного складу карбонатів Новотроїцького родовища.

ЛІТЕРАТУРА

1. Артеменко О.В., Артеменко В.М. Рідкіснометалева мінералізація в теригенно-карбонатних комплексах Південного Донбасу. *Мінерал. зб.* 2002. № 52, вип. 2. С. 147—150.
2. Братусь М. Ізотопний склад вуглецю й кисню в мінералах рудоносних та вмісних порід родовищ України. *Мінерал. зб.* 2011. № 61, вип. 1—2. С. 89—113.
3. Волостных Г.Т. Аргиллизация и оруденение. М.: Недра, 1972. 240 с.
4. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
5. Загнитко В.Н., Луговая И.П. Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород. Киев: Наук. думка, 1989. 316 с.
6. Лазаренко Е.К., Панов Б.С., Павлишин В.И. Минералогия Донецкого бассейна. Ч. II. Киев: Наук. думка, 1975. 502 с.
7. Калашник А.А., Кузьмин А.В. Металлогеническое разнообразие Волновахской рудной зоны в связи с особенностями глубинного строения литосферы Приазовского мегаблока Украинского щита. *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка.* 2018. Вип. 2 (81). С. 49—56.
8. Козлов В.В., Смирнова С.К., Шамаев О.Т. Источники рудообразующих элементов по изотопным данным. *Материалы конф. к 110-летию со дня рожд. Д.С. Коржинского.* Москва, ИГЕМ РАН, 7—9 окт. 2009. М., 2009. С. 183—186.
9. Панов Б.С., Корчемагін В.О., Пілот І. Про ізотопний склад кисню та вуглецю Донецького басейну. *Допов. АН УРСР. Сер. Б.* 1974. № 3. С. 225—227.
10. Панов Б.С., Алехин В.И. Мінералогія Каракубського поліметалевого рудопрояву в нижньокам'яновугільних вапняках. *Мінерал. зб.* 2004. № 54, вип. 2. С. 166—173.
11. Силаев В.И., Хазов А.Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экzogенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
12. Черниціна О.М. Мінеральні асоціації низькотемпературних метасоматитів, які супроводжують золоте зруденіння (Докучаївський рудний район). *Мінерал. зб.* 2002. № 52, вип. 2. С. 72—77.
13. Юшин А.А., Коренев В.В., Стрекозов С.Н. Сопряженные геохимические аномалии как фактор оценки минералогического потенциала Зоны сочленения Донбасса с Приазовским блоком Украинского щита. *Науч. тр. ДонНТУ. Сер. горно-геол.* 2008. Вып. 8(136). С. 244—249.
14. Козар Н.А., Стрекозов С.Н., Гребенюк А.Н., Алехин В.И., Панов Б.С. Новые данные о рудоносности Южно-Донбасского глубинного разлома. *Науч. тр. ДонНТУ. Сер. горно-геол.* 2002. Вып. 54. С. 99—102.
15. Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G.A.F., Diener A., Ebnet S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O.G., Strauss H. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology.* 1999. **161**, Iss. 1—3. P. 59—88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)
16. Repina K.V. Natural factors forming the quality of carbonate raw materials. *J. Geology, Geography and Geoecology.* 2018. **27**(3). P. 495—503.
17. Мачулина А.С. Геологические условия формирования "черного курильщика" в Донбассе. *Допов. НАН України.* 2008. № 12. С. 107—110.
18. Тейс Р.В., Найдин Д.П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов. М.: Наука, 1973. 255 с.

Надійшла 25.03.2020

REFERENCES

1. Artemenko, O.V. and Artemenko, V.M. (2002), *Mineral. zb.*, No. 52, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 147-150 [in Ukrainian].
2. Bratus, M. (2011), *Mineral. zb.*, No. 61, Vyp. 1-2, Lviv, UA, pp. 89-113 [in Ukrainian].
3. Volostnykh, G.T. (1972), *Argillizatsiya i orudenenie*, Nedra, Moscow, RU, 240 p. [in Russian].
4. Galimov, E.M. (1968), *Geokhimiya stabilnykh izotopov ugleroda*, Nedra, Moscow, RU, 226 p. [in Russian].
5. Zagnitko, V.N. and Lugovaya, I.P. (1989), *Izotopnaya geokhimiya karbonatnykh i zhelezisto-kremnistykh porod*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 316 p. [in Russian].
6. Lazarenko, E.K., Panov, B.S. and Pavlyshyn, V.I. (1975), *Mineralogiya Donetskogo basseyna*, Ch. II, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 502 p. [in Russian].
7. Kalashnik, A.A. and Kuzmin, A.V. (2018), *Visnyk T. Shevchenka Kyiv Nat. Univ., Ser. Geol.*, Vyp. No. 2(81), Kyiv, UA, pp. 49-56 [in Russian].
8. Kozlov, V.V., Smirnova, S.K. and Shamaev, O.T. (2009), *Materyaly konf. k 110-letyuu so dnya rozhdeniya D.S. Korzhynskoho*, Moskva, IGEM RAN, 7-9 oktyabrya 2009, RU, pp. 183-186 [in Russian].
9. Panov, B.S., Korchemahin, V.O. and Pilot, I. (1974), *Dopov. AN UkrRSR. Ser. B.*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 225-227 [in Ukrainian].
10. Panov, B.S. and Alehin, V.I. (2004), *Mineral. zb.*, No. 54, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 166-173 [in Ukrainian].

11. Silaev, V.I. and Khazov, A.F. (2003), *Izotopnoe disproportsonirovanie karbonatnogo ugleroda v protsessakh gipergenno-ekzogennoy peregrupirovki veshchestva zemnoy kory*, Geoprint, Syktyvkar, RU, 41 p. [in Russian].
12. Chernytsyna, O.M. (2002), *Mineral. zb.*, No. 52, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 72-77 [in Ukrainian].
13. Yushyn, A.A., Korenev, V.V. and Strekozov, S.N. (2008), *Nauch. trudy DonNTU, Ser. gorno-geol.*, Vyp. 8 (136), UA, pp. 244-249 [in Russian].
14. Kozar, N.A., Strekozov, S.N., Grebenyuk, A.N., Alekhin, V.I. and Panov, B.S. (2002), *Nauch. trudy DonNTU, Ser. gorno-geol.*, Vyp. 54, UA, pp. 99-102 [in Russian].
15. Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. and Strauss, H. (1999), *Chemical Geology*, Vol. 161, Iss. 1-3, pp. 59-88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)
16. Repina, K.V. (2018), *J. Geology, Geography and Geoecology*, Vol. 27 (3), Dnipro, UA, pp. 495-503 [in English].
17. Machulina, A.S. (2008), *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 12, Kyiv, UA, pp. 107-110 [in Russian].
18. Teys, R.V. and Naydin, D.P. (1973), *Paleotermometriya i izotopnyy sostav kisloroda organogennykh karbonatov*, Nauka, Moscow, RU, 255 p. [in Russian].

Received 25.03.2020

K.V. Repina, Graduate Student.
Donetsk National Technical University
2, Shibankova Square, Pokrovsk, Ukraine, 85302
E-mail: ecoseka@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1382-2105>

T.P. Volkova, DrSc (Geology), Prof.
Donetsk National Technical University
2, Shibankova Square, Pokrovsk, Ukraine, 85302
E-mail: voltep4@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2492-6310>

V.M. Zagnitko, DrSc (Geology), Prof.
Kyiv Taras Shevchenko National University
Educational-scientific institute "Institute of Geology"
90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
E-mail: zagnitkow@i.ua
ResearcherID I-2246-2018

V.S. Moroz, Researcher Fellow
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: office.igmr@gmail.com

L.I. Proskurka, Junior Research Fellow.
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: igmrproskurko@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-5760-2000>

ABOUT THE STAGES OF MINERAL FORMATION IN CARBONATE ROCKS FROM THE NOVOTROITSK DEPOSIT, THE ZONE BETWEEN THE DONBAS AND THE PRIAZOV MEGABLOCK

The article presents results of geochemical features of carbonate rocks and ore associations of the zone between the Donbas and the Priazov megablock of the Ukrainian Shield, in particular, the Novotroitsk deposit and adjacent areas. The Novotroitsk deposit consists of a number of blocks bordered by faults from all sides. The northern boundary of the deposit runs along the western ending of the South-Volnovakha fault zone. In the south, the site is bordered by sub-latitudinal Dolomite fault, and the western border coincides with the Velyko-Anadol fault. Ore mineralization in the deposit is represented by Cu, Pb, Zn, Mo and other sulfides. Sulfide mineralization occurs both in veins and as phenocrysts of pyrite, chalcopyrite, bornite, arsenopyrite, chalcocite in the groundmass of carbonate rocks. In quartz veins and breccia zones phenocrysts of molybdenite are present in association with chalcopyrite, galena, sphalerite. Fluorite mineralization was found in carbonate rocks of single wells of the Novotroitsk deposit, that are located near the Velyko-Anadol fault. Isotope-geochemical studies of carbonate veins, veinlets and host rocks, with taking into account various geochemical and mineralogical features, made it possible to identify several groups of carbonate paragenesis that correspond to the mineral formation stages. The first stage of mineral formation resulted from the dynamics of the marine regime occurred within the zone between the Donbas with

the Priazov block in the Carboniferous. Samples of ordinary limestones of the Novotroitsk deposit have composition of stable oxygen and carbon isotopes that is typical of carbonates. The presence of negative $\delta^{13}\text{C}$ values indicates a change towards more recovery conditions of marine regime, which is characteristic of the Early Visean $C_1^v a$. The second and third stages of mineral formation are associated with phases of tectonic-magmatic activation (during Devonian and Permian-Triassic). In general, medium- and low-temperature ore-forming hydrothermals prevailed. With increasing temperature, water was evaporates from carbonates, interacted with the host rocks and turned into a mineral-forming fluid. On passing through permeable fractured, brecciated carbonate rocks, it promoted the redeposition of carbonate material and the formation of ore minerals. The range of changes in the isotopic composition of these carbonates varies widely depending on the mineral formation temperature. The subsequent stages of mineral formation occurred during the processes of multiple dissolution-redeposition of carbonates. These carbonates are associated with tectonic block dislocations of the zone and the circulation of solutions in permeable areas. In this case, abiogenic redistribution of carbon isotopes occurred, when the heavy ^{13}C isotope was accumulated in residual carbonates, and lighter fractions removed from mineralization zones.

Keywords: limestones, dolomites, tectonic zones, andesitic bases, ores, carbonate isotopic composition, mineral formation processes.