

ДЖЕРЕЛО НАТРІЮ ТА УРАНУ УРАНОНОСНИХ АЛЬБІТИТІВ (на прикладі Докучаєвського родовища Інгульського мегаблоку Українського щита)

Степанюк Л.М.¹, Бондаренко С.М.¹, Сьомка В.О.¹, Котвіцька І.М.¹, Андреев О.В.²

1. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
просп. Палладіна, 34, Київ, Україна

2. Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, Київ, Україна

Проведено дослідження рубідій-стронцієвої ізотопної системи в ряду послідовного метасоматичного перетворення гранітів новоукраїнського типу в ураноносні альбітитах: граніт – альбітит безрудний – альбітит рудний. Вивчено ізотопні системи валових проб порід, апатиту та плагіоклазу із порід Докучаєвського родовища й апатиту із Новоукраїнських гранітів Капустянського кар'єра. Встановлено тенденцію до зниження значення первинного ізотопного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ від незмінених гранітів (0,725) до безрудних альбітитів (0,7121–0,7146) і далі до альбітитів рудних (0,7108–0,7088). При цьому спостерігається зворотня логарифмічна залежність між значеннями первинного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в альбітитах і вмістом у них урану, а також пряма лінійна залежність між вмістом урану в альбітитах і альбітах із них, що свідчить про спільну міграцію урану, натрію і стронцію. Зроблено висновок, що немає генетичного зв'язку між гранітами новоукраїнського типу та флюїдами метасоматизації, що спричинили формування альбітитів, і щодо їх глибинного джерела.

Вступ. Проблема джерела натрію і, особливо, урану в породах уран-натрієвої формації виникла з самого початку вивчення ураноносних альбітитів і на сьогодні лишається не менш гострою і дискусійною. Існує дві основні концепції (гіпотези) щодо генезису уранового зруденіння в альбітитах: перша – уран і розчини, що призвели до формування альбітитів, були глибинними [3]; друга ґрунтується на первинній екзогенній природі речовини [1]. Окрім вказаних, є ще декілька альтернативних точок зору, так, Я.М. Белєвцев зі співавторами [2] вважають, що калієві граніти (новоукраїнські, кіровоградські, і, можливо, корсунь-новомиргородські) були джерелом урану і постмагматичних гідротермальних розчинів, які в результаті взаємодії з гранітоїдами та гнейсами призвели до формування ураноносних альбітитів. Це, на перший погляд, підтверджують і результати вивчення ізотопного складу стронцію метасома-

титів Жовторіченського родовища [4]. Під час детального аналізування результатів, наведених у роботі [4], впадає в очі те, що для порівняння ізотопного складу стронцію в якості вихідних були взяті карбонатні породи. Це не зовсім коректно, оскільки ізотопний склад стронцію в карбонатах значною мірою обумовлений ізотопним складом стронцію, розчиненого у воді басейну седиментації, тож навряд є тотожним ізотопному складу стронцію в породах силікатного складу, які в розрізах Криворізької структури переважають.

Методи дослідження. Аналіз ізотопного складу стронцію та рубідію виконано на восьмиколекторному мас-спектрометрі МІ-1201 АТ в мультиколекторному статичному режимі. Ізотопний склад стронцію визначали із окремої наважки проби, при цьому поправка на фракціонування ізотопів у ході визначення відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ уводилася автоматично, за ізотопним відношенням $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Одночасно з вимірюванням поширення ізотопів стронцію – 84, 86, 87 і 88, виконано вимірювання сигналу ^{85}Rb , за яким уво-

© Степанюк Л.М., Бондаренко С.М., Сьомка В.О., Котвіцька І.М., Андреев О.В., 2012

Таблиця 1. Результати вивчення ізотопного складу стронцію в кальцитах та апатитах із порід Павлівської ділянки Криворізької структури

Номер проби	Назва породи	Прив'язка	Аналізований мінерал	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm \sigma$
10	мармур	24708/95,2	кальцит	0,71321	0,00029
11	кальцифіри	24708/115	кальцит	0,71278	0,0001
12	офікальцит	24708/122,2	кальцит	0,71189	0,00009
13	мармур	24708/130,5	кальцит	0,71311	0,00005
25	карбонатний метасоматит	24721/218,5–220,5	кальцит	0,71174	0,00006
26	карбонатний метасоматит	24721/221–221,2	кальцит	0,70997	0,00006
27	карбонатний метасоматит	24721/218,7	кальцит	0,70783	0,00005
5а	слюдит	Відслонення	апатит	0,71568	0,00006
78А	хлоритова порода	Св. 24709	апатит	0,71207	0,00008
		ін. 41,0–44,0 м			
20	діопсидит, офікальцит	Св.24714,	апатит	0,71293	0,00012
		ін.79,0–82 м	карбонат	0,71572	0,00007
81	пегматит	Св. 24714, ін.104,5–105,8 м	апатит	0,74678	0,00009
32	граніт	Павлівський кар'єр	апатит	0,72519	0,00018
72	метасоматит апатит-кварц-слюдяний	Св. 24721, ін.155,8–160,6 м	апатит	0,70795	0,0001

Примітка. Кам'яний матеріал був люб'язно наданий геологом Криворізької ГРП Мартинюком А.В.

дилась корекція на ^{87}Sr . Похибка вимірювання ізотопного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ не перевищувала 0,02% при 2σ .

Вміст рубідію, стронцію та урану у валових пробах порід і плагіоклазах виконано на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі СЕР-01 (фірма "Елватех", Україна, Київ) за методикою зовнішнього стандарту. Кількісні калібрування виконано за стандартними зразками гірських порід *AGV-1*, *BCR-1*, *GSP-1*, *G-2*, *W-1* (США) та *СГ-1А*, *СГД-1*, *СТ-1* (СРСР). Межа виявлення в залежності від співвідношення значень вмісту елементів – 1–10 г/т. СКВ за результатами чотирьох незалежних визначень для концентрацій, що на порядок перевищують межу виявлення, 3–10% відносних.

Результати ізотопних досліджень та їх обговорення. Нами було вивчено ізотопний склад стронцію в породах Криворізької структури (табл. 1). Як видно із наведених в табл. 1 даних, ізотопне значення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стронції кальцитів карбонатних порід достатньо високе і коливається в межах 0,713–0,710, при цьому найменші значення (0,70997–0,71174) характерні для карбонатних

порід зі слідами метасоматичних змін. Для силікатних порід, як і слід було очікувати, значення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, встановлене в апатиті, варіює ширше (0,708–0,747), досягаючи максимуму в апатиті із граніту (0,72519 – близьке до цього відношення в апатитах із гранітів Новоукраїнського масиву (табл. 2)) та пегматиту (0,74678). Мінімальне значення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708$ зафіксовано в апатит-кварц-слюдяній породі. Таким чином, враховуючи досить високі значення відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стронції силікатних порід, припускаємо, що високі значення цього відношення в карбонатах альбітитів обумовлені контамінацією стронцію флюїду метасоматизації стронцієм із силікатних порід криворізької серії.

З метою вирішення проблеми джерела натрію та урану в породах натрій-уранової формації Інгульського мегаблоку нами вивчено поведінку рубідій-стронцієвої ізотопної системи в процесі формування урановорудних альбітитів Доучаєвського родовища, які утворилися в результаті метасоматичного заміщення гранітів новоукраїнського типу [2]. Для цього було проведено дослідження в ряду послідовного метасоматично-

го перетворення граніт – альбітит безрудний – альбітит рудний. Були вивчені ізотопні системи валових проб порід, апатиту та плагіоклазу із порід Докучаєвського родовища (кам'яний матеріал був люб'язно наданий нам геологами КП "Кіровгеологія") і апатиту із Новоукраїнських гранітів Капустянського кар'єра, результати наведено в табл. 2.

Із отриманих результатів (див. табл. 2) видно, що стронцій апатитів із незмінених новоукраїнських гранітів Капустянського кар'єра досить сильно збагачений ізотопом ^{87}Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,725$). Водночас, апатит із трахітоїдного граніту Докучаєвського родовища містить стронцій, надзвичайно збагачений радіогенним ізотопом ^{87}Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,764$), хоча в плагіоклазі первинне відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (I_{Sr}) 0,7247, а розраховане відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ на вік гранітів (2040 млн років) у валовій пробі граніту має нереально низьке значення – 0,68744, що обумовлено частковим метасоматичним заміщенням граніту і перерозподілом

уробідію та стронцію між мінералами. В безрудному альбітиті відзначається різке зниження I_{Sr} до 0,7146 (в плагіоклазі 0,712), і, далі, поступове зниження (як в апатитах так і в альбітах) зі зростанням вмісту урану в альбітатах (рис. 1). Розрахунки показують, що залежність між вмістом урану у валових пробах альбітитів і ізотопним відношенням $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (I_{Sr}) в апатиті із них описується логарифмічною функцією ($y = -0,001 \ln(x) + 0,716$, коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9973$). Така ж зворотна залежність (рис. 1) має місце між вмістом урану в плагіоклазах цих же альбітитів і первинним ізотопним відношенням $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (I_{Sr}) – ($y = -0,001 \ln(x) + 0,7145$), за дещо нижчого коефіцієнту кореляції ($R^2 = 0,9805$). Подібна залежність ($y = -8E - 0,4 \ln(x) + 0,7122$), коефіцієнту кореляції ($R^2 = 0,9922$) спостерігається між первинним відношенням $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (I_{Sr}) та вмістом урану в породоутворювальних альбітах альбітитів. Таку тенденцію до зниження первинного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ від граніту до рудних альбітитів можна

Таблиця 2. Результати вивчення ізотопного складу стронцію в валових пробах, апатитах і плагіоклазах гранітів і альбітитів Докучаєвського родовища

Номер проби	Назва породи	Аналізований мінерал	Вміст, ppm		$^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$	Вік, млн р.	I_{Sr}
			^{87}Rb	^{86}Sr				
К-2	граніт жильний	апатит	–	–	–	0,7248	2040	0,7248
К-3	граніт трахітоїдний	апатит	–	–	–	0,7258	2040	0,7258
ДК-3	граніт	апатит	–	–	–	0,76401	2040	0,76401
ДК-2	альбітит б/р	апатит	–	–	–	0,71459	1780	0,71459
ДК-4	альбітит слаборудний	апатит	–	–	–	0,71084	1780	0,71084
ДК-5	альбітит малорудний	апатит	–	–	–	0,7103	1780	0,7103
ДК-1	альбітит рудний	апатит	–	–	–	0,7092	1780	0,7092
ДК-3	граніт	плагіоклаз	20,75	11,27	1,82	0,77821	2040	0,72472
ДК-2	альбітит б/р	плагіоклаз	13,08	24,51	0,5276	0,7256	1780	0,7121
ДК-4	альбітит слаборудний	плагіоклаз	0,431	8,623	0,0495	0,71146	1780	0,71019
ДК-5	альбітит малорудний	плагіоклаз	0,416	14,47	0,0284	0,71355	1780	0,70996
ДК-1	альбітит рудний	плагіоклаз	1,645	30,21	0,0538	0,71019	1780	0,70881
ДК-3	граніт	порода вал	50,78	12,26	4,0947	0,80779	2040	0,68744
ДК-2	альбітит б/р	порода вал	19,43	75,56	0,2542	0,71845	1780	0,71194
ДК-4	альбітит слаборудний	порода вал	2,43	14,2	0,1694	0,7112	1780	0,70686
ДК-5	альбітит малорудний	порода вал	3,11	55,42	0,0555	0,70991	1780	0,70849
ДК-1	альбітит рудний	порода вал	12,18	84,31	0,1428	0,71034	1780	0,70669

Примітка. Проби К-2 і К-3 – граніти Новоукраїнського масиву, Капустянський кар'єр; ДК-1 – ДК-5 – Докучаєвське родовище

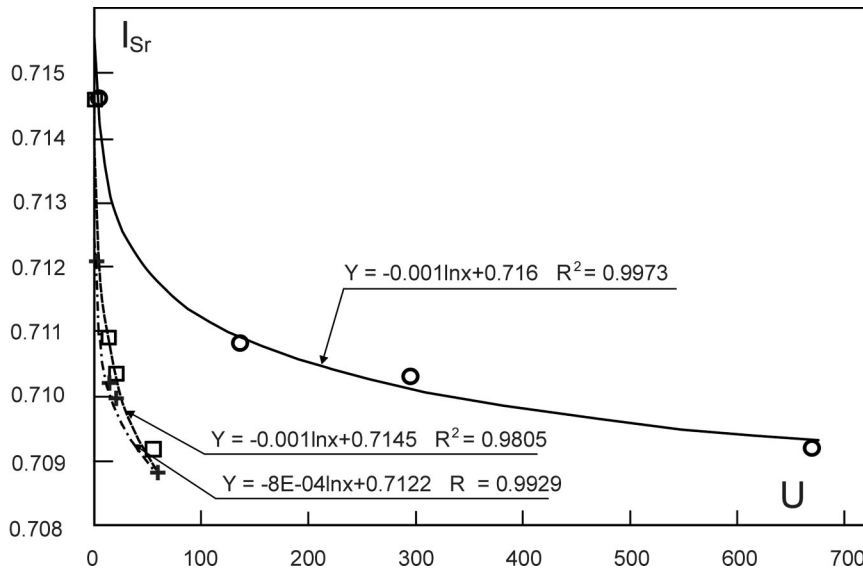


Рис. 1. Залежність між значеннями відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатиті і вмістом урану в альбітах (суцільна лінія) та альбітах (пунктирна лінія) із цих же альбітитів, а також між первинним $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ та вмістом урану в альбіті (штрих пунктирна лінія), Докучаєвське родовище

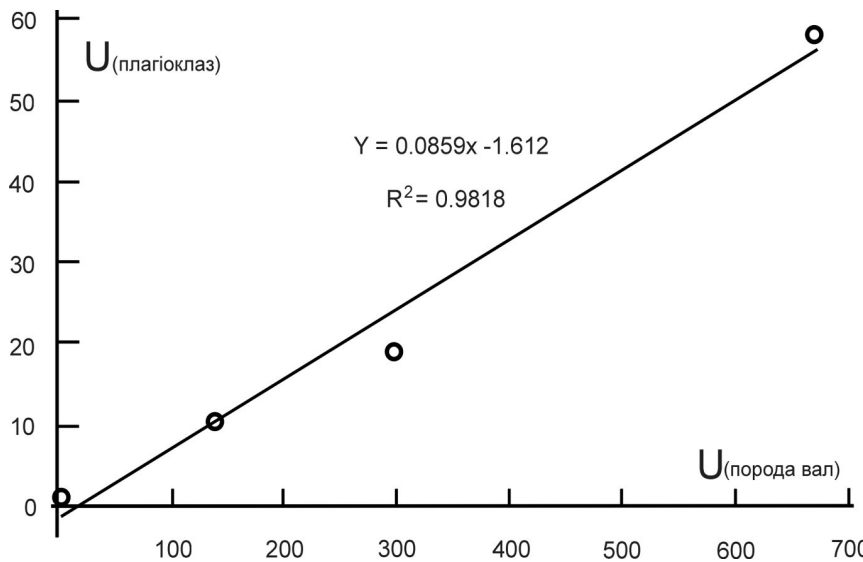


Рис. 2. Залежність між вмістом урану в альбітах і альбітах цих же альбітитів Докучаєвського родовища

Таблиця 3. Вміст рубідію, стронцію, урану, торію в валових пробах гранітів, альбітитів та плагіоклазів із них, Докучаєвське родовище

Номер проби	Назва породи	Аналізована речовина	Вміст			
			Rb	Sr	Th	U
ДК-3	граніт	Плагіоклаз	73	117	1	0,2
ДК-2	альбіт б/р		46	254	16	1,1
ДК-4	альбіт слабо рудний		1,5	89	4	10,6
ДК-5	альбіт мало рудний		1,5	139	9	19
ДК-1	альбіт рудний		5,8	313	8	58
ДК-3	граніт	Порода вал	179	128	22	5,7
ДК-2	альбіт б/р		69	782	70	3,8
ДК-4	альбіт слабо рудний		8,6	147	23	137
ДК-5	альбіт мало рудний		11	573	26	297
ДК-1	альбіт рудний		43	872	36	670

Примітка. Вміст рубідію та стронцію наведено в г/т, урану та торію – в умовних одиницях.

пояснити лише привнесенням стронцію розчинами метасоматизації з низьким значенням ізотопного відношення, в даному випадку нижчим за 0,709.

Зазначена вище зворотна залежність між вмістом урану і величиною первинного відношення дещо порушується для первинного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (I_{Sr}), розрахованого для валових проб порід. Це, вірогідно, обумовлено порушеннями ізотопної системи валових проб порід в результаті прояву накладених процесів. Такі порушення нам уявляються цілком вірогідними, оскільки плагіоклаз (альбіт) хоч і складає понад 90 % маси породи, але містить менше 60 % стронцію та рубідію (табл. 2), які можуть входити до структури інших мінералів або є позаструктурними, можливо – сорбованими на поверхні мінералів, мікротріщин тощо.

Слід відзначити, що немає зв'язку між вмістом урану та стронцію в альбітитах (табл. 3), що, імовірно, обумовлено різною їх геохімічною поведінкою. Описану вище кореляцію між вмістом урану та значеннями первинного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, можна пояснити тим, що величина первинного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ є відображенням пропорції змішування стронцію, який містився у породі, та стронцію, який надійшов з флюїдом. Чим більша кількість стронцію (та урану) була привнесена флюїдом, тим нижче значення відношення буде зафіксовано в стронції, незалежно від того, скільки стронцію загалом зрештою залишилося в альбітиті.

Нами виявлено пряму залежність між вмістом урану в альбітитах та його вмістом у плагіоклазах цих альбітитів (рис. 2). Залежність лінійна і описується рівнянням $y = 0,0859x - 1,612$, коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9818$, що, на наш погляд, навряд є випадковістю та обумовлено спільною міграцією урану, натрію та стронцію у флюїді метасоматизації.

Те, що натрій і уран альбітитів не можуть бути генетично пов'язаними з гранітами новоукраїнського та (чи) кіровоградського комплексу, можна стверджувати спираючись на вже давно доведений розрив у часі їх формування понад 200 млн років. Вік гранітів (2,06–2,00 млрд рр.), альбітитів (1,8–1,75 млрд рр.). Про це однозначно свідчать і наведені вище результати дослідження рубідій-стронцієвих ізотопних систем граніту, безрудного та рудних альбітитів Докучаєвського родовища. Як відомо, залишкові фази гранітних розплавів завжди збагачені на рубідій, порівняно зі стронці-

єм. У випадку генетичного зв'язку флюїдів метасоматизації з "магматичним осередком" Новоукраїнського масиву, флюїд мав би істотно вище значення Rb/Sr. До того ж, за більше, ніж 200 млн років, минулих з часу формування (кристалізації) гранітів новоукраїнського типу і альбітитів, значення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ у флюїді суттєво збільшилося би і перевищувало 0,725, що виявлено в альбітах із гранітів Новоукраїнського масиву. Тенденція до зниження значення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ від незмінених гранітів до безрудних альбітитів і далі до рудних альбітитів (обернена по відношенню до урану, див. рис. 1), однозначно свідчить, що флюїд метасоматизації привнесив стронції, ізотопне відношення в якому було значно нижчим, ніж у гранітах. Для Докучаєвського родовища воно було нижчим за 0,709, тобто не могло перевищувати мінімальне із зафіксованих в альбітитах значень, і це лише за умови, що в ході альбітизації стронції гранітів (з високим значенням $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, близьким до 0,725) був повністю заміщений стронцієм із флюїду метасоматизації, в якому значення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ було близьким до 0,709. Але повне заміщення стронцію є маловірогідним. Імовірно, що зафіксовані нами значення первинного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в альбітитах (табл. 1) відображають середні його значення, які залежать від співвідношень вмісту стронцію в граніті та флюїді, що змішалися. Таким чином, отримане нами значення первинного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в рудних альбітитах – 0,709, є мінімальною величиною цього відношення в стронції, що був привнесеним флюїдом метасоматизації в ході альбітизації гранітів новоукраїнського масиву на Докучаєвському родовищі.

Висновки. 1. Уран, натрій та стронції в альбітитах, принаймні, Докучаєвського родовища, мають спільне джерело й одночасно були привнесені в процесі альбітизації. Про це свідчать високі парні коефіцієнти кореляції між вмістом урану в валових пробах альбітитів і його вмісті в породотворювальних плагіоклазах із цих же альбітитів з одного боку та вмістом урану і значеннями первинного ізотопного відношення $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах і альбітах.

2. Результати вивчення Rb-Sr ізотопних систем порід ряду граніт – альбітит свідчать про глибинне джерело гідротермальних розчинів, які в результаті взаємодії з гранітоїдами та гнейсами призвели до формування ураноносних альбітитів. Уранове зруденіння уран-натрієвої формації повинно бути приуроченим до глибинних розломів мантійного закладання.

Робота виконана в рамках проекту "Стратегічні мінеральні ресурси України", тема "Мінералого-геохімічні закономірності локалізації уранового зрудення в Інгульському мегаблоці (Український щит)".

Автори висловлюють вдячність начальнику 37 експедиції КП "Кіровгеологія" Калашнику Анатолію Микитовичу та головному геологу цієї експедиції Кірьянову Миколою Миколайовичу за наданий для вивчення кам'яний матеріал.

1. Белевцев Р.Я., Николаенко В.И., Спивак С.Д. и др. Миграция и фиксация урана в зоне гипергенеза гранитных массивов // Термодинамика газового обмена в окружающей среде. – Киев : Наук. думка, 2007. – С. 151–199.
2. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Белевцев Я.Н., Коваль В.В., Бакаржиев А.Х. и др. – Киев : Наук. думка, 1995. – 396 с.
3. Егоров Ю.П., Сухинин А.И. Некоторые закономерности формирования и размещения метасоматических месторождений в докембрии // Геол. журн. – 1969. – № 2. – С. 49–57.
4. Мельниченко Б.Ф., Скобелев В.М., Степанов В.О. Геохронологія ендегенних рудоутворюючих процесів на Жовторіченському родовищі. // Геохімія та екологія : Зб. наук. пр. – Вип. 5/6. – 2002. – С. 166–170.

Степанюк Л.М., Бондаренко С.Н., Семка В.А., Котвицкая И.Н., Андреев А.В. Источник натрия и урана ураноносных альбититов (на примере Докучаевского месторождения Ингульского мегаблока УЩ). Проведены исследования рубидий-стронциевой изотопной системы в ряду последовательного метасоматического преобразования гранитов новоукраинского типа в ураноносные альбититы: гранит – альбитит безрудный – альбитит рудный. Изучены изотопные системы валовых проб пород, апатита и плагиоклазов из пород Докучаевского месторождения и апатита из новоукраинских гранитов Капустянского карьера. Установлено тенденцию к снижению значения первичного изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от неизменных гранитов (0,725) к безрудным альбититам (0,7121–0,7146) и далее к альбититам рудным (0,7108–0,7088). При этом наблюдается обратная логарифмическая зависимость между значениями первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в альбититах и содержанием в них урана, а также прямая линейная зависимость между содержанием урана в альбититах и альбитах из них, свидетельствующая о совместной миграции урана натрия и стронция. Сделан вывод, что нет генетической связи между гранитами новоукраинского типа и метасоматическими флюидами, обусловившими формирование альбититов, и об их глубинном источнике.

Stepanyuk L.M., Bondarenko S.N., Somka V. A, Kotvitskaja I.N., Andreev A.V. Source of sodium and uranium of uraniferous albitites (on the example of dokuchaevka deposit of ingul megablock of USh). Investigations of rubidium-strontium isotopic system in subsequent series of metasomatic alterations (granite - barren albitite - mineralized albitite) from granites of Novoukrainka type to uraniferous albitites are carried out. Isotopic systems of bulk rock samples, apatite and plagioclases from rocks of Dokuchaevka deposit as well as apatite from Novoukrainka granites of Kapustjansky open pit are studied. The tendency of lowering the values of primary isotopic relation $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from non-altered granite (0,725) to barren albitites (0,7121–0,7146) and subsequently to mineralised albitites (0,7108–0,7088) is established. At the same time indirect logarithmic relation between values of primary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in albitites and uranium contents in them is observed, as well as direct linear relation between uranium contents in albitites and albitites from them, that testify for common migration of uranium, sodium and strontium. The conclusion about absence of any genetic relation between granites of Novoukrainka type and metasomatic fluids which have caused formation of albitites as well as deep nature of their source are made.

Надійшла 22.03.2012.