

**Ю. А. Фомин**

*ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

## **ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНОВОРУДНЫХ АЛЬБИТИТОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА.**

*Изучено распределение ванадия и его генетическое соотношение с ураном в урановых месторождениях альбититовой формации. Рассмотрено поведение ванадия в процессе разрушения этих месторождений, как основы для накопления элемента в составе поверхностных концентраций урана и его спутников.*

**Введение.** В последние годы интерес к ванадию на Украине заметно повысился, причем в качестве одного из вероятных его источников называются урановые месторождения центральной части Украинского щита в щелочных метасоматитах [12, 26]. Исследованиями приводится достаточно подробное освещение этого вопроса для Криворожского рудного района, в основном, на примере Желтореченского уран-ванадий-скандиевого месторождения [3, 9, 13, 18, 19, 26], при ограниченности информации по Кировоградскому блоку [18, 26].

Нами сделана попытка оценить ванадиеносность урановорудных метасоматитов именно Кировоградского мегаблока с освещением всех основных рудных зон: Кировоградской (Севериновское, Мичуринское, Северо-Коноплянское и Юрьевское месторождения), Звенигородско-Анновской (Ватутинское месторождение) и Центрально-Украинской (Новоконстантиновское месторождение). Но цель статьи шире: рассмотреть не только основные черты геохимии ванадия в процессе формирования месторождений альбититов, но также и поведение этого элемента в ходе их разрушения. Последнее особенно важно с точки зрения как появления возможных вторичных концентраций ванадия (вместе с ураном и другими металлами), так и в плане вопросов экологии.

Рудовмещающими на всех объектах являются раннепротерозойские породы системы: гнейсы – мигматиты – граниты с проявлением ультраметаморфизма и последующего (сингранитизационного) кремнекалиевого метасоматоза разной степени интенсивности, в том числе в зависимости от положения относительно гранитно-купольной структуры, причем исходные гнейсы, по нашему мнению [21], относятся к одному литолого-стратиграфическому уровню в рамках ингуло-ингулецкой серии. Общей для месторождений является также связь щелочного метасоматоза с зонами объемного и линейного катаклаза и сопровождавшего их диафтореза как структурной основой. В зависимости от пространственного совмещения или некоторого разобщения альбититов и более ранних диафторитов изменяется и состав альбититов с преобладанием эпидотрипидолитовых (с рибекитом) ассоциаций в первом случае и эгирин-рибекитовых – во втором. Для внешних частей ореолов обычны микроклин-альбитовые метасоматиты. Урановая минерализация ассоциируется, в основном, с минералами железа (феррибиотитом, анкеритом, гематитом, иногда пиритом), накладываясь на альбититы и отделяясь от них локальными проявлениями хрупких деформаций.

Повсеместно в этой части щита по кристаллическим породам, включая месторождения, развита допалеогеновая (мезозойская) кора выветривания с типично каолиновым профилем и отчетливым проявлением всех ее зон: верхней каолиновой, каолинит-гидрослюдистой и дезинтеграции пород фундамента [5, 16]. Поверхность коры почти везде перекрыта песчано-глинистыми, с обилием углефицированных растительных остатков, отложениями бучакской свиты среднего эоцена различной мощности (хороший восстановитель металлов) и более молодыми неоген-четвертичными осадками [5]. В ландшафтно-геохимическом отношении район урановых месторождений характеризуется переходом между южной лесостепной и северной степной зонами с проявлением в природных водах признаков соответственно слабо кислой - нейтральной окислительной

гидрокарбонатно-кальциево-магниево- и нейтральной (до слабо щелочной) окислительной сульфатно-кальциево-натриевой геохимических обстановок [14, 7].

**Ванадий в урановорудных альбититах.** В обобщенном виде ванадиеносность изученных месторождений показана в табл. 1. Устойчивых закономерностей распределения ванадия при сравнении этих месторождений не обнаружено. Для Ватутинского месторождения, по нашим данным, установлено увеличение содержания элемента в системе рудовмещающие породы – альбититы – руды и одновременно наиболее высокие средние концентрации в непромышленных и промышленных рудах. Породы и руды Мичуринского и Новокоптянского месторождений, судя по средним значениям в выборках, отличаются самой низкой ванадиеносностью с некоторым ее увеличением от вмещающих пород к альбититам и далее к непромышленным рудам, при снижении в рудных альбититах. Похожая закономерность характерна и для Севериновского месторождения, при том, что количество ванадия во всех составляющих этого перехода здесь существенно выше. На Северо-Коноплянском участке Мичуринского рудного поля в среднем самая высокая концентрация ванадия установлена в промышленных рудах.

**Таблица 1.** Содержание ванадия (г/т) в урановых рудах и вмещающих породах альбититовых месторождений Украинского щита (в скобках приведены вариации)

Месторождение	Вмещающие породы	Альбититы безрудные	Непромышленные руды	Промышленные руды
Севериновское	136,4 (50-300)	177 (40-1000)	171,3 (70-300)	125,2 (60-400)
Мичуринское	12-19	29-39	47-54	25-48
Северо-Коноплянское	111,2 (50-200)	106,1 (50-300)	88,6 (60-100)	143,3 (60-200)
Юрьевское	5-200	-	-	-
Ватутинское	105,3 (40-300)	112,4 (40-300)	225,4 (50-800)	310,7 (60-500)
Новокоптянское	21-26	37	55-73	52

*Примечание.* Мичуринское месторождение – приведены средние содержания в выборках по данным Ю.П. Егорова [10], эти же результаты по указанному месторождению использованы в работах других авторов [18, 26]. Новокоптянское месторождение – данные И.Б. Гаврусевича, А.В. Пушкарева, 1985. Остальные месторождения – ранее не публиковавшиеся материалы Ю. А. Фомина. Севериновское месторождение: по горизонтам 530, 620, 710 м. Ватутинское месторождение: по горизонтам 220, 280, 340. Северо-Коноплянское месторождение: по разрезу скважин. Юрьевское месторождение: по вмещающим породам рудного поля. Везде содержание ванадия определялось спектральным методом.

**Таблица 2.** Содержание  $V_2O_5$  (%) в рудах и рудовмещающих породах Севериновского и Ватутинского месторождений.

Породы, руды	Севериновское месторождение			Ватутинское месторождение		
	n	среднее	вариации	n	среднее	вариации
Вмещающие породы	15	0,013	0,003-0,024	13	0,015	0,005-0,038
Диафториты	16	0,016	0,003-0,033	15	0,018	0,008-0,115
Альбититы безрудные	10	0,017	0,003-0,031	24	0,032	0,005-0,144
Альбититы слаборудные	2	0,013	0,009-0,017	7	0,106	0,012-0,229
Альбититы рудные	3	0,006	0,003-0,012	3	0,108	0,034-0,223
Диабазы дайковые	3	0,014	0,003-0,008	-	-	-

*Примечание.* Содержание  $V_2O_5$  (%) определено химическим анализом; для некоторых образцов диафторитов (1 обр.), альбититов безрудных (5 обр.) и альбититов слаборудных (1 обр.) оно получено путем пересчета результатов спектрального анализа (Ю.А. Фомин).

Рядовыми для рудовмещающих пород и руд альбититовых месторождений урана, таким образом, являются содержания ванадия от 40–60 до 100–300 г/т, реже отмечаются концентрации 400–500 г/т и выше. При этом аномально высокая (до 800–1000 г/т) ванидениенность установлена в безрудных и слабрудных альбититах, т.е. в альбититах с забалансовым содержанием урана, идущих в отвалы.

Результаты, приведенные в табл. 1, удовлетворительно подтверждаются (для Севериновского и Ватутинского месторождений) данными силикатного анализа (табл. 2). Наиболее обогащены ванадием альбититы (рудные, слабрудные и нерудные) Ватутинского месторождения; в ряде образцов содержание  $V_2O_5$  достигает значений 0,034–0,229, сопоставимых с таковыми в рудах перспективных ванадийсодержащих месторождений: 0,18–0,26 % в титаномагнетитовых (в габброидах) и 0,011–0,11 % в осадочных оолитовых [2, 17, 25]. Приведенные содержания (особенно по Ватутинскому месторождению) близки к количественным оценкам ванидениенности комплексных U-V-Sc руд Желтореченского месторождения (в среднем по разновидностям руд 0,17–0,27 %  $V_2O_5$  [19]), а также зон натриевого метасоматоза, развитых по породам криворожской серии в районе этого месторождения и Анновского карьера, где они также могут иметь промышленное значение. В частности, по данным Е.А. Кулиша и Н.И. Лебеда [12], содержание  $V_2O_5$  в уранванадий-скандиевых метасоматитах указанного района составляет в среднем 0,2–0,36 %. В общем же вариации содержания ванадия в рудовмещающих породах, околорудных метасоматитах и рудах Криворожского урановорудного района весьма широки [26].

**Таблица 3.** Распределение урана и ванадия в рудовмещающих породах и рудах Ватутинского месторождения.

Породы, руды	n	Уран (U, г/т)		Ванадий ( $V_2O_5$ , %)	
		Вариации	Среднее	Вариации	Среднее
<b>Исходные породы</b>					
Гнейсы биотит-графитовые	2	13-14	13,5	0,024-0,038	0,031
Мигматиты биотитовые	7	6-58	20,1	0,011-0,024	0,016
Граниты биотит-гранатовые	3	11-27	16,7	0,005-0,008	0,007
Микрогранодиориты (дайка)	1	12	12,0	0,008	0,008
<b>Диафторированные породы</b>					
Диафториты по гнейсам	1	8	8,0	0,012	0,012
То же по мигматитам	5	7-21	12,8	0,008-0,016	0,012
То же по гранитам	6	13-21	16,3	0,008-0,115	0,027
То же по микрогранодиоритам	3	6-11	8,7	0,008-0,015	0,010
<b>Альбитизированные породы</b>					
Альбититы по гнейсам	2	23-80	51,5	0,008-0,016	0,012
То же по мигматитам	5	6-38	20,6	0,008-0,042	0,021
То же по гранитам	15	6-57	25,2	0,005-0,144	0,042
То же по микрогранодиоритам	2	15-21	18,0	0,008	0,008
<b>Альбититы рудные</b>					
Руды по мигматитам	6	106-3542	739,3	0,012-0,223	0,091
То же по гранитам	3	90-4662	1642,0	0,034-0,229	0,136
То же по микрогранодиоритам	1	102	102,0	0,115	0,115

*Примечание.* Содержание U определено рентгеноспектральным,  $V_2O_5$  — химическим методами (Ю.А. Фомин).

При анализе ванидениенности альбититов, прежде всего, обращает на себя внимание поведение ванадия в системе вмещающих пород (гнейсы — мигматиты — граниты). Из

указанной метаморфогенной «триады» наиболее высокой концентрацией элемента, превышающей кларк в 1,5-3 раза и более (по данным спектрального анализа), характеризуются гнейсы. Так, в гнейсах Кировоградской зоны (Севериновское и Северо-Коноплянское месторождения) содержание V в среднем составляет 154 и 160 г/т, в гнейсах Ватутинского месторождения оно несколько выше - 173 г/т, причем наиболее высокое его количество (в среднем 200 г/т) зафиксировано в графитовых сульфидсодержащих разновидностях. Закономерность вполне естественная, если учесть, что гнейсы этого возрастного и литолого-стратиграфического уровня в силу специфических условий формирования обладают повышенной металлоносностью (не только V, но и U, Au, Co, Ni, Cu, Zn [21]). При этом даже незначительная мигматизация гнейсов может привести к существенному снижению в них количества V: для слабо мигматизированных гнейсов Ватутинского месторождения, например, до 74 г/т (в среднем по 5 пробам, табл. 1).

Более детально в статье рассмотрены закономерности распределения ванадия (и урана) на примере Ватутинского месторождения (табл. 3). Именно этой таблицей (в части исходных пород) лучше всего иллюстрируется основополагающий факт, что усиление ультраметаморфизма (в рамках указанной выше триады) сопровождается последовательным выносом ванадия (на фоне относительного накопления урана).

Диафторез, проявившийся зонами предальбититовых хрупких деформаций исходных пород, а также раскислением плагиоклаза (до альбита-олигоклаза) и развитием вторичных минералов (актинолита, эпидота, клиноцоизита, хлорита, кварца, кальцита, гематита, лейкоксена, пирита и других сульфидов), сопровождался перераспределением ванадия и урана. Тенденции, показанные для исходных пород, в зонах диафтореза (тот же разрез Ватутинского месторождения) унаследуются, хотя часто могут существенно затушевываться инфильтрационно-диффузионными процессами (особенно для ванадия). Так, для апогранитных диафторитов, наряду с низкими содержаниями  $V_2O_5$  (0,008-0,016 в 5 образцах из 6), также установлено аномальное значение (0,115). В среднем по месторождениям (Ватутинскому и Севериновскому) содержание ванадия в диафторитах по сравнению с исходными породами несколько повышается (табл. 2).

Щелочной метасоматоз (альбитизация) на начальных ступенях или во внешних зонах может сохранять общую тенденцию, но в основном меняет ее на противоположную (по сравнению с исходной триадой). В альбитизированных породах и безрудных альбититах при общем увеличении содержания ванадия (по сравнению с исходными породами, включая диафториты) наблюдается также рост его в системе эдукта от гнейсов к мигматитам и далее к гранитам. Самое высокое количество урана (до 80), наоборот, зафиксировано в гнейсах.

Повышенной концентрацией ванадия среди безрудных метасоматитов обладают эгириновые и эгирин-рибекитовые альбититы, хотя обращает на себя внимание широкий разброс значений. Так, некоторым образцам эгиринсодержащих альбититов присуще низкое содержание  $V_2O_5$  (0,008-0,012), тогда как в одном из образцов альбит-микроклиновых метасоматитов внешней зоны ореола установлено аномально высокое количество элемента (0,144).

В урановорудных альбититах концентрация ванадия в среднем повышается, достигая максимума в сфен-эгириновых (с рибекитом) разновидностях. В апогранитных рудах содержание как U, так и V существенно выше, по сравнению с рудами апомигматитовыми. Как установленный факт отметим избирательность альбитизации, в частности, преимущественное формирование рудных ореолов по гранитам и мигматитам при весьма слабом из развитии по гнейсам.

Переходя к характеристике **форм нахождения ванадия** в рудной массе, отметим достаточно полную изученность распределения ванадия в минералах U–V–Sc руд Желтореченского месторождения [3, 13, 26]. Ванадиеносность же минералов урановых альбититов Кировоградского блока изучена значительно меньше и только для Ватутинского месторождения [26]. Согласно исследованиям Б. Ф. Мельниченко и др. (табл. 4), основная доля ванадия на этом месторождении с учетом распространенности минералов, связана со

щелочными пироксенами (эгирином и его ванадиевой разновидностью акмитом) и амфиболами (рибекитом и арфведсонитом).

Наиболее полно и корректно сравнение акмита из аподоломитовых метасоматитов гданцевской свиты и обычного эгирина из аподжеспилитовых образований криворожской свиты Желтореченского месторождения (тот же литолого-стратиграфический и возрастной уровень, что и эдукт кировоградских альбититов) проведено А. А. Вальтером и др. [3]. По химическому составу акмит отличается от эгирина не только повышенным содержанием (%)  $V_2O_5$  (3,06-4,70), но и таких родственных элементов, как  $TiO_2$  (1,40-1,55),  $FeO$  (2,86-3,86),  $MgO$  (3,17-4,88), а также  $Al_2O_3$  (1,46-1,69) и  $ZrO_2$  (1,20-1,26). Для сравнения – в обычном эгирине V не обнаружен, а количество других элементов существенно ниже:  $TiO_2 \leq 0,02$ ,  $FeO$  0,29-0,46,  $MgO$  0,20-0,85,  $Al_2O_3$  0,36-1,01,  $ZrO_2 \leq 0,11$ . Даже с учетом наличия в акмите фаз рутила ( $Ti + Nb, Fe$ ) и малакона ( $Zr + Y$ ), концентрация равномерно рассеянных  $Ti$  и  $Zr$  в этом минерале остается повышенной относительно эгирина. К этой группе элементов добавляются сидерофил  $Cr$ , литофилы  $Li, Be$  и  $Sc$ . С другой стороны, акмит характеризуется значительным дефицитом  $Fe_2O_3$  (18,12-19,83), в эгирине количество его составляет 32,77-33,62.

Данные Б. Ф. Мельниченко и др. [13,26] подтверждают тенденцию увеличения ванадиености акмита по сравнению с обычным эгирином. В ряду пироксенов Желтореченского месторождения: **диопсид** метаморфических кварцитов – **эгирин** щелочных метасоматитов по железисто-кремнистым породам – **акмит** щелочных метасоматитов по кварцитам, доломитам и сланцам концентрация  $V_2O_5$  (%) систематически увеличивается от 0-0,03, в среднем 0,02 (3 обр.) до 0-1,34, в среднем 0,33 (12 обр.) и далее до 1,84-7,17, в среднем 5,08 (10 обр.). Аналогичная тенденция по ванадию установлена и в ряду амфиболов этого месторождения при сравнении **куммингтонита** (0-0,12; среднее по 4 обр. 0,035) и **актинолита-тремолита** (0-0,19; среднее по 7 обр. 0,095) с **ощелоченными актинолитом-тремолитом** (0,07-0,65; среднее по 11 обр. 0,32) и затем **рибекитом-арфведсонитом** (0-3,62; среднее по 16 обр. 0,88).

**Таблица 4.** Содержание  $V_2O_5$  (%) в минералах Ватутинского месторождения урана.

Минерал	Содержание, %	n	Вариации	Среднее
Эгирин	5-20	5	0,10-0,26	0,19
Щелочной амфибол	1-10	1	0,20	0,20
Сфен	0,3-6	4	0,34-0,82	0,54
Магнетит-гематит	0,5-3	10	0,15-0,90	0,40
Циркон	0,01-0,6	3	0,08-0,77	0,31
Браннерит	0-2	8	0,10-2,54	1,03
Титанаты урана	0-0,1	4	0,25-4,10	1,60
Титанаты свинца	0-0,1	3	0,40-2,75	1,20

*Примечание.* Содержание  $V_2O_5$  определено методом локального рентгеноспектрального анализа (Б.Ф. Мельниченко и др. [26]).

В альбититовых месторождениях Кировоградского блока акмит не обнаружен. Судя по содержанию ванадия в эгирине и щелочном амфиболе Ватутинского месторождения (табл. 4 [26]), эгирин представлен обычной (зеленой) разновидностью, что подтверждается и нашими петрографическими наблюдениями, а щелочной амфибол (в основном, рибекит) не отличается от такового Желтореченского месторождения. Следует подчеркнуть также ванадиеность сфена, впервые отмеченную (для Мичуринского месторождения) Ю.П. Егоровым [10].

Приведенная выше информация о максимальной концентрации ванадия в эгириновых с рибекитом (0,034-0,144 %) и, особенно, сфен-эгириновых (0,146-0,229 %) альбититах Ватутинского месторождения полностью согласуются с данными о содержании ванадия в названных минералах и распространении в альбититах

месторождения самих этих минералов (табл. 4). Это позволяет считать эгирин, сфен и рибекит основными носителями ванадия (в виде изоморфной примеси) в рудовмещающих альбититах Кировоградского блока. Последнее находит подтверждение не только на объектах Украинского щита [26], но в описании богатых ванадием акмита ( $V_2O_5$  до 3,98 %) в жильных образованиях США и сфена с содержанием  $V_2O_5$  0,09-0,10 % в породах Балтийского щита [8].

Некоторое количество ванадия, как видно из данных тех же авторов [8], может распределяться в метаморфических породах (гнейсах) между роговыми обманками и биотитами, изоморфно замещающая Mg и  $Fe^{2+}$ , а также  $Fe^{3+}$  и Ti. Судя по доле элемента в этих минералах (300-500 г/т  $V_2O_5$  в роговых обманках, 100-700 г/т V в биотитах), они вполне могут давать фоновые содержания элемента в породах и рудах. Содержание  $V_2O_5$  в исходных амфиболах Желтореченского месторождения достигает 0,12-0,19 %; в биотите (по 1 обр. этого же объекта) оно может быть также повышено – 0,11 %. Из других породообразующих минералов этого месторождения повышенным количеством  $V_2O_5$  отличается гранат (0-1,26; среднее по 4 обр. 0,66 %) [13, 26].

Кроме того, наши данные [22] по распределению ванадия в пиритах (на примере Севериновского месторождения), определенные на основе атомно-абсорбционного анализа, свидетельствуют о некоторой, хотя и незначительной, роли этого минерала в общем балансе элемента: содержание его в пиритах диафторитов, альбитизированных пород и альбититов не превышает 10-25 г/т.

В рудных альбититах главными минералами-концентраторами ванадия, наряду с выше перечисленными, могут быть минералы урана – браннерит и другие титанаты урана (табл. 4) [26], а также (для Мичуринского месторождения [10]) уранинит. Но количество рудных минералов, по сравнению с породообразующими, ничтожно мало (табл. 4). Повышенное содержание ванадия может быть связано и с железистыми минералами продуктивных ассоциаций – гематитом, анкеритом и железистым биотитом. Так, гематитизированный магнетит Ватутинского месторождения содержит 0,15-0,90 %  $V_2O_5$  (среднее по 10 обр. 0,40). Косвенным аргументом в пользу этого предположения могут также служить данные о распределении ванадия в кальците и доломите (Mg-Fe) Желтореченского месторождения. В доломите содержание  $V_2O_5$  (%) существенно выше (0,02-0,89; среднее по 3 обр. 0,31) по сравнению с кальцитом (0-0,12; среднее по 3 обр. 0,04) [26].

Таким образом, доля ванадия, заключенная в эгирине, щелочных амфиболах и сфене, максимальная в окolorудных альбититах, в урановых рудах может относительно снижаться, а доля ванадия в урановых и железистых минералах – соответственно увеличиваться, разумеется, при несопоставимо более интенсивном накоплении урана. Смена форм нахождения ванадия в урановорудных ассоциациях по сравнению с рудовмещающими метасоматитами, а точнее – присутствие тех и других в одних и тех же породах и зонах, не может не отразиться на взаимосвязи ванадия с ураном.

Действительно, данные по корреляции ванадия и урана в разных минеральных парагенезисах, начиная от эдукта и заканчивая урановыми рудами (табл. 5), достаточно четко отражают процесс формирования альбититовых метасоматитов и руд. Если во вмещающих породах корреляция между ураном и ванадием полностью отсутствует ( $r_{V-U} = +0,02$ ), то в зонах диафтореза в условиях, непосредственно предшествующих формированию метасоматических систем, положительная связь этих элементов уже складывается ( $r_{V-U} = +0,24$ ): оба элемента вследствие разложения фемической составляющей эдукта обретают повышенную миграционную подвижность. В альбитизированных породах и альбититах, в системе которых образуются ассоциации щелочных фемических минералов (эгирина, рибекита, а также сфена) положительная корреляционная связь достигает максимума ( $r_{V-U} = +0,30$ ). Изоморфизму V (с замещением Mg,  $Fe^{3+}$  и, возможно, Ti) количественно соответствуют формы U – рассеянная в эгирине, рибеките и изоморфная (за счет Th, TR) в сфене. В урановых рудах происходит инверсия этой связи – она по-прежнему существенна, но с отрицательным значением

( $r V-U = -0,36$ ), поскольку изоморфизм V (за счет Ti и Fe) количественно несопоставим с накоплением урана.

**Таблица 5.** Уран и ванадий в породах и рудах Ватутинского месторождения.

Породы	Ассоциации минералов	n	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	U, г/т	r V-U
Гнейсы, мигматиты, граниты	1. Пл, Ми, Кв, Би, Гп, Ро, Гф, Гр, Мг, Ил, Пр, Пи, Ап, Цр, Мо	13	0,015	17,7	+0,02
Диафторированные породы, диафториты	2. Ол, Ми, Кв, Эп, Кл, Хл, Ге, Ка, Сф, Пи, Ап, Цр, Мо	15	0,018	11,7	+0,24
Субстрат в целом	Совмещение ассоциаций 1 и 2	28	0,017	14,5	+0,16
Альбитизированные породы, альбититы	3. Ал-1, Алш, Ми, Эг, Ри, Эп, Хл, Му, Сф, Ка, Пи, Ап, Цр, Мо	24	0,031	25,8	+0,30
Урановые руды	4. Ал-2, Ми, Fe-Би, Ан, Ге, Ур, Бр	10	0,107	946,4	-0,36
Зона альбититов в целом	Совмещение ассоциаций 3 и 4	34	0,053	296,6	+0,03
Весь блок пород и руд	Проявление всех ассоциаций	62	0,037	169,2	+0,09

*Примечание.* Пл – плагиоклаз, Ол – олигоклаз, Ал – альбит, Ми – микроклин, Алш – шахматный альбит, Кв – кварц, Би – биотит, Гп – гиперстен, Ро – роговая обманка, Гф – графит, Гр – гранат, Эп – эпидот, Кл – клиноцоизит, Хл – хлорит, Эг – эгирин, Ри – рибекит, Му – мусковит, Мг – магнетит, Ил – ильменит, Ге – гематит, Ка – кальцит, Ан – анкерит, Пр – пирротин, Пи – пирит, Ап – апатит, Сф – сфен, Цр – циркон, Мо – монацит, Ур – уранинит, Бр – браннерит. Содержание урана определено рентгеноспектральным, ванадия – химическим методами (Ю.А.Фомин).

Следует, однако, подчеркнуть, что конкретные (реальные) геологические разрезы, в отличие от сборных выборок, являются гораздо более информативными с точки зрения анализа генетической взаимосвязи ванадия и урана. Пример такого разреза с расчетом корреляционных связей между ванадием и ураном, а также этой пары с главными петрогенными компонентами пород и руд (также для Ватутинского месторождения), приведен в таблице 6. Этот фрагмент демонстрирует удивительное сходство связей между компонентами в урановом и ванадиевом рядах коэффициентов корреляции, что, безусловно, свидетельствует о близкой геохимической судьбе ванадия с ураном в процессе формирования альбититовых месторождений. Кроме того, сами по себе (+) и (-) связи отражают петро-геохимическую специфику и условия рудообразующего процесса.

Так, к компонентам, характеризующим рудный процесс, определенно относятся мобилизованные в системе альбититов Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и U. Значения парных коэффициентов корреляции (r) в этой группе элементов равны +0,58...+0,84 (критическое значение r при 90% значимости и n = 19 составляет 0,39). Минимальная (но значимая) величина r (+0,58) определена для пары Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что вполне естественно, исходя из структурного (и во времени) разрыва между собственно альбитизацией и отложением продуктивных ассоциаций (минералов Fe<sup>3+</sup> и U). Для других пар r не опускается ниже +0,66, достигая максимума для пар U-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (+0,84) и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+0,83). Весьма высокая положительная корреляция ванадия и окисного железа подтверждает возможность изоморфного вхождения ванадия в состав эгирина по типу V<sup>3+</sup> → Fe<sup>3+</sup> [3]. Вместе с тем, механизм накопления ванадия в акмитах Желтореченского месторождения в условиях мало-железистого эдукта (доломиты, кварциты) [26], для альбититов Кировоградского блока, развитых по алюмосиликатным породам, представляется маловероятным.

К указанной группе компонентов приближается Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: корреляция глинозема с этими компонентами также положительна, но, если для пар с Na<sub>2</sub>O и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> она значима (+0,52 и +0,43 соответственно), хотя и существенно ниже, чем внутри группы, то для пар с U и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> лишь приближается к значимой (+0,31 и +0,32). Действительно, петрохимическая роль глинозема в характеризующих образованиях весьма обширна: на всех ступенях минералообразующего процесса происходило формирование либо перераспределение алюмосиликатов.

**Таблица 6.** Фрагмент геолого-петро-геохимического разреза Ватутинского месторождения по скважине 5070 (3), глубина 965-1180 м.

№обр.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
466	0,038	14	61,12	0,95	15,27	2,24	4,48	4,80	5,60	2,48	2,28
467	0,015	6	67,80	0,39	14,74	1,13	2,04	1,40	3,36	3,80	3,84
468	0,008	11	74,50	0,08	12,85	0,32	0,87	0,48	2,24	3,02	5,23
469	0,015	9	69,70	0,37	13,70	2,63	1,38	1,00	3,08	3,45	3,84
470	0,008	6	73,10	0,30	12,23	0,96	2,37	0,60	2,52	3,24	4,17
471	0,115	102	64,20	0,35	16,25	3,02	0,87	1,00	2,50	10,20	0,18
472	0,012	124	73,98	0,12	12,28	0,96	1,07	0,40	2,24	3,78	4,70
473	0,015	14	73,88	0,08	12,55	0,96	0,87	0,80	1,68	8,20	0,39
474	0,022	144	62,12	0,18	18,27	1,24	0,75	0,92	2,63	10,33	0,37
475	0,229	174	64,80	0,30	15,88	3,65	0,67	1,44	1,96	10,37	0,12
476	0,223	310	63,20	0,25	13,50	3,25	0,55	2,12	4,03	9,77	0,13
477	0,076	106	63,58	0,32	16,07	3,23	0,98	1,84	2,35	9,96	0,65
478	0,146	210	60,86	0,50	15,17	3,56	0,67	3,20	3,36	9,56	0,70
479	0,017	38	71,30	0,24	13,40	1,21	1,76	1,60	2,52	5,91	1,55
480	0,005	19	74,24	0,03	13,20	0,26	0,87	0,84	1,90	7,48	0,43
481	0,021	6	68,62	0,29	14,00	0,64	3,00	1,96	2,63	6,55	1,69
482	0,015	8	69,44	0,32	13,40	0,75	3,03	2,20	2,74	4,42	3,33
483	0,005	12	71,28	0,04	15,20	0,41	0,57	0,96	1,57	3,98	5,88
484	0,024	58	65,42	0,80	15,00	0,93	4,65	2,24	3,58	4,35	2,28
Коэффициенты корреляции (r)											
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	*	+0,84	-0,95	+0,13	+0,32	+0,83	-0,34	+0,27	+0,18	+0,76	-0,57
K <sub>2</sub> O	-0,57	-0,53	+0,53	-0,05	-0,42	-0,54	+0,18	-0,26	-0,08	-0,86	*
Na <sub>2</sub> O	+0,76	+0,69	-0,49	-0,19	+0,52	+0,58	-0,54	-0,02	-0,22	*	
CaO	+0,18	+0,17	-0,62	+0,85	+0,15	+0,34	+0,60	+0,82	*		
MgO	+0,27	+0,16	-0,71	+0,81	+0,26	+0,38	+0,57	*			
FeO	-0,34	-0,44	-0,14	+0,77	-0,06	-0,26	*				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+0,83	+0,66	-0,73	+0,35	+0,43	*					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+0,32	+0,31	-0,83	+0,34	*						
TiO <sub>2</sub>	+0,13	+0,01	-0,56	*							
SiO <sub>2</sub>	-0,95	-0,58	*								
U	+0,84	*									

*Примечание.* Образцы разреза (в скобках указана глубина, м.): **466** (965) – гнейс биотит-клинопироксеновый. **467** (972) – мигматит биотитовый. **468** (977,5) – гранит биотитовый. **469** (1005,8) – микрогранодиорит биотитовый (дайка), диафторированный. **470** (1014) – диафторит микрогранодиорита. **471** (1015) – альбитит эгирин-рибекитовый с анкеритом по микрогранодиориту слаборудный. **472** (1018) – альбитизированный диафторит мигматита слаборудный. **473** (1021) – альбитит эгирин-рибекитовый со сфеном, феррибиотитом и анкеритом по мигматиту безрудный. **474** (1025) – альбитит эгирин-рибекитовый с анкеритом по мигматиту слаборудный. **475** (1031) – альбитит эгирин-рибекитовый со сфеном по граниту слаборудный. **476** (1034) – альбитит эгирин-рибекитовый со сфеном и анкеритом по мигматиту рудный. **477** (1060) – альбитит эгирин-хлоритовый по диафториту мигматита слаборудный. **478** (1078,7) – альбитит эгирин-рибекитовый со сфеном, анкеритом и феррибиотитом по мигматиту слаборудный. **479** (1080,5) – альбитизированный диафторит мигматита с рибекитом и анкеритом. **480** (1097,7) – альбитизированный гранит с рибекитом, феррибиотитом и гематитом. **481** (1112) – альбитизированный диафторит мигматита с рибекитом, феррибиотитом и анкеритом. **482** (1117) – мигматит биотитовый диафторированный. **483** (1172,5) – гранит биотитовый слабо диафторированный. **484** (1178,5) – мигматит биотит-гранатовый. Содержание U (г/т) определено рентгеноспектральным, остальных элементов (%) – химическим методами (Ю.А.Фомин).

Двухвалентные элементы (CaO, MgO, FeO), а также TiO<sub>2</sub> тесно связаны между собой: r составляет +0,57...+0,85 (везде связь значимо-положительная), причем величины r TiO<sub>2</sub> с остальными компонентами особенно высоки (+0,77...+0,85), что подтверждает возможность катионного замещения в темноцветных минералах по типу Fe<sup>2+</sup> (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)→Ti<sup>4+</sup> [3]. Но при этом по отношению к ванадию (и урану) эти элементы ведут себя по-разному. Для пар FeO-U, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> связь отрицательна (-0,34 и -0,44 соответственно); для CaO, MgO-U, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — положительна, но незначима (+0,13...+0,27); для TiO<sub>2</sub>-U — она практически отсутствует. Т.е. если изоморфизм V<sup>3+</sup>→Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup> можно допустить, то Fe<sup>2+</sup>, скорей всего, полностью связано с Ti<sup>4+</sup>.

К антагонистам уранового (и ванадиевого) процесса относятся SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O и FeO. Особо следует подчеркнуть, что пара SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O максимально задействована в процессе раннего (доальбититового) кремниево-калиевого метасоматоза. Корреляционная связь между ними значимая положительная (+0,53), тогда как с большинством остальных учтенных в табл.6 компонентов (в том числе со всеми компонентами рудного процесса), значимо-отрицательная (-0,42...-0,95). Для пар этих компонентов с ураном характерны значимые устойчиво-отрицательные величины коэффициентов корреляции (-0,44...-0,58). Для трех пар (с ванадием) разброс значений r (также отрицательных) весьма широк: от близкого к значимому (-0,34) для закиси железа до предельно высокого (-0,95) для кремнезема; r K<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> имеет промежуточное значение (-0,57). Вынос этих компонентов из минералообразующей системы обусловлен разложением кварца, альбитизацией микроклина и окислением железа (Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>) в железистых минералах.

Анализ изложенного материала, таким образом, свидетельствует о генетически едином процессе накопления ванадия вместе с ураном в месторождениях альбититовой формации Кировоградского мегаблока, протекавшем в окислительных (с увеличением фугитивности кислорода) условиях щелочного (натриевого) метасоматоза. Этот процесс, судя по геологическим и физико-химическим показателям, является двухстадийным, включая более ранний и широко проявленный натриевый метасоматоз (альбитизацию) и локально наложенные железисто-продуктивные ассоциации с усилением окислительного потенциала. Температура натриевой стадии (на примере Ватутинского месторождения [24]) составляет 410-320° С, железистой стадии — 240-180° С. Если формирование богатых урановых руд связано со второй (продуктивной) стадией, то ванадий в большей степени тяготеет к первой, а именно к изоморфному вхождению в темноцветные минералы (эгирин, рибекит) и сфен.

**Ванадий в зоне гипергенеза урановорудных альбититов.** В условиях гипергенеза альбититовых месторождений и вмещающих их пород главные минералы-концентраторы ванадия (V-сфен, V-эгирин и др. темноцветы) практически полностью разлагаются во всех трех зонах коры выветривания. Ниже зоны дезинтеграции в трещиноватых альбититах сфен обычно частично или полностью замещается лейкоксеном, а щелочные темноцветные минералы хлоритом, гидрослюдами, монтмориллонитом. Такие ассоциации с реликтами первичных минералов могут распространяться на значительные глубины — до 200 и более м. Вообще же минералы, относимые к древней зоне гипергенеза, описаны на глубинах до 1000-3500 м [5]. Этому способствовала типичная для таких образований окислительная обстановка в допалеогеновое время. Кроме того, присутствующие в концентраторах примеси (особенно V) вполне могли играть роль катализаторов в процессах окисления и растворения этих минералов. Важно также присутствие в породах и рудах V-пирита [22], окисление которого приводило к образованию свободной серной кислоты и, следовательно, значительно ускоряло разложение пород [27].

Как отмечают И.Г. Минеева и др. [5] (для района Новокопанинского месторождения), перекрытие коры выветривания терригенно-углистыми отложениями среднего эоцена (насыщенными углефицированными растительными остатками) способствовало смене обстановки на восстановительную практически на всем профиле коры и образованию наложенных (эпигенетических) минеральных ассоциаций, включая (временное) накопление ванадия. Исходя из опыта США по ряду ураноносных провинций [1], важно

подчеркнуть, что именно присутствие в альбититах кристаллического основания примеси ванадия, а в составе осадочных отложений перекрывающего их чехла органики могло сильно усложнять (и усложнило) минеральный состав зон гипергенеза над этими месторождениями.

Неоген-четвертичный окислительный эпигенез (иногда на значительных глубинах) проявился отложением V в виде ванадинита – ванадата Pb и урано-ванадатов (совместно с фосфатами, силикатами U<sup>6+</sup>, а также гидроокислами Fe<sup>3+</sup>). В числе урано-ванадатов в молодых (неоген-четвертичных) зонах окисления отмечаются карнотит, тюямунит, сенжерит, франсвиллит [5]. Наиболее отчетливо такие (поздние) процессы окисления проявились (и изучены) на Мичуринском месторождении. Но распространены ванадаты уранила относительно широко, в той или иной степени они развиты на всех месторождениях, чаще всего в пустотах гипергенного выщелачивания альбититов. Образование фосфорных слюдок происходило при повышении кислотности растворов; последние, воздействуя на апатит, вовлекали фосфор для последующего осаждения урана уже в окисленной форме. При повышении щелочности растворов (pH до 7,0–8,5) вслед за фосфатами отлагались ванадаты уранила, которые, в свою очередь, замещались более поздними силикатами уранила.

Поведение ванадия в корах выветривания региона отражено также в ряде других работ [6, 16], позволяющих судить об условиях выноса и возможного накопления элемента в зонах гипергенеза урановорудного района.

**Таблица 7.** Содержание ванадия в коре выветривания раннепротерозойских гранитоидов Украинского щита.

№ п/п	Зоны коры выветривания	Объемный вес пород	Содержание, г/т	Содержание в ед. объема
1	Каолиновая (полной каолинизации)	1,50	84,8	1,27 (0,07)
2	Гидрослюдисто-каолиновая	1,80	148,5	2,67 (0,09)
3	Дезинтеграции (начального выщелачивания)	1,97	122,1	2,40 (0,08)
4	Материнские породы	2,60	129,0	3,36 (0,12)

Примечание. Приведенные данные (Ю.Г. Герасимов и др. [6]) представлены средними значениями по 552 пробам. В скобках приведено содержание урана (также в единице объема, г/т).

Изученная Ю.Г. Герасимовым и др. [6] кора выветривания развита по чуднобердичевским гранитам и чарнокитовым мигматитам юго-западной части Украинского щита. По возрасту она является мезозойской, по характеру процессов – остаточной, по морфологии – линейно-площадной, по минералогическому составу – каолиновой, т.е. сходна с корой выветривания, развитой в районе урановорудных альбититов. Для каолиновой и верхней части гидрослюдисто-каолиновой зон коры выветривания, как показали авторы, характерны слабокислые (pH = 6,0–6,5) окислительные условия; ниже, начиная с нижней части зоны 2, которая часто совпадает с зеркалом трещинных вод, условия являются слабо щелочными (pH = 7,5–8,0) восстановительными. Из таблицы 7 видно, что поведение ванадия, как и урана (данные в скобках) и ряда других элементов с переменной валентностью, характеризуется выносом из зоны окисления и относительным временным накоплением на восстановительном барьере в промежуточных зонах.

Эти выводы подтверждаются нашими данными [16] относительно поведения ванадия в коре выветривания, развитой по различным кристаллическим породам докембрия Тальновской площади Украинского щита, в частности гранитам и мигматитам, гнейсам и кристаллическим сланцам, габбро-амфиболитам (табл. 8).

В условиях каолиновой зоны V подвижен вне зависимости от состава субстрата (K<sub>i</sub> = 2,4–3,6); хотя наибольшая подвижность его наблюдается при выветривании габброидов. В каолин-гидрослюдистой зоне степень подвижности V заметно снижается во всех породах, оставаясь существенной в гранито-мигматитах и габброидах (1,55–1,8), но снижаясь до слабой (1,17) в гнейсах. На фоне некоторого выноса в этой зоне отмечается

спорадическое осаждение металла в виде локальных инфильтрационных аномалий. На уровне зоны дезинтеграции особенно сильно сказывается состав материнских пород. Из дезинтегрированных гранитоидов V выносятся, так же как и из гидрослюдистой коры. В габброидах он слабо подвижен. В гнейсах и кристаллосланцах на уровне зоны дезинтеграции происходит концентрация (инфильтрационным путем) V вместе с Co и Ni.

**Таблица 8.** Подвижность ванадия в коре выветривания кристаллических пород докембрия Украинского щита

Зона коры выветривания	граниты, мигматиты		гнейсы, кристаллосланцы		габбро-амфиболиты	
	Kк	Ki	Kк	Ki	Kк	Ki
Каолиновая	0,71	2,42	0,28	3,0	0,36	3,6
Гидрослюдисто-каоол.	1,14	1,55	0,84	1,17	0,71	1,8
Дезинтеграции	0,95	1,57	1,14	0,77	0,71	1,34

*Примечание.* Kк – коэффициент концентрации или отношение среднего содержания элемента в той или иной зоне коры выветривания к среднему содержанию этого элемента в исходных кристаллических породах; Ki – коэффициент геохимической подвижности элемента относительно титана. Данные В.И. Почтаренко, Ю.А. Фомина и др. [16].

Важно отметить, что в корах выветривания гранитов и мигматитов (наиболее развитых в полях альбититовых месторождений) ванадий подвижен и выносятся из всех зон. В корах же выветривания гнейсов в зонах дезинтеграции и гидрослюдисто-каолиновой, т.е. ниже уровня грунтовых вод, возможно образование инфильтрационных аномалий ванадия.

В покровных суглинках осадочного чехла Кировоградского региона (в бассейне рек Ингулец, Южный Буг и др.) содержание V (по единичным пробам) составляет 30 г/т, т.е. близко к среднему по Украинскому щиту [14]. В третичных отложениях количество V выше (в среднем по разновидностям — 33–65 г/т); наиболее высокой концентрацией элемента (60–65 г/т) характеризуются глины — хорошие сорбенты.

В илесто-глинистой фракции донных отложений малых рек региона концентрация ванадия составляет 40–70 г/т; максимальный ее уровень (70 г/т) зафиксирован в среднем течении р. Южный Буг и р. Ингулец.

**Таблица 9.** Распределение ванадия в почвах Кировоградского региона.

Район, почва	Содержание (г/т) и коэффициенты накопления (в скобках) V в почвах					
	1	0-9 см	9-23 см	23-41 см	41-56 см	56-86 см
31 (0,7)		34 (0,8)	43 (0,9)	30 (0,7)	55 (1,2)	46
2	0-11 см	11-32 см	32-56 см	56-82 см	82-105 см	исходные п.
	44 (1,1)	39 (1,0)	47 (1,2)	39 (1,0)	34 (1,1)	40
3	0-10 см	10-25 см	25-52 см	52-65 см	-	исходные п.
	66 (1,0)	65 (1,0)	66 (1,0)	64 (1,0)	-	65

*Примечание.* 1 — Лесостепной ландшафтно-геохимический район, серые почвы и оподзоленные черноземы. 2 — Тот же район, черноземы. 3 — Степной ландшафтно-геохимический район, черноземы. Данные Б.Ф. Мицкевича [14].

Спецификой поведения V в серых почвах и оподзоленных черноземах лесостепного ландшафтно-геохимического района (табл. 9) является вынос его (вместе с Ni, Zr, Ba) из верхних горизонтов почв в нижние. В обычных черноземах этого района V распределен более равномерно по профилю. В черноземах степного района содержание элемента в профиле в среднем соответствует таковому в исходных породах. Для сравнения: в подзолистых почвах Полесья (в верхних горизонтах) ванадий существенно накапливается. Вместе с тем, важно отметить, что именно в черноземах степного ландшафтно-геохимического

района, где расположено большинство месторождений альбититов, концентрация ванадия самая высокая – 64-66 г/т.

В поверхностных водах (малых рек), как и в илесто-глинистой фракции донных отложений, наиболее высокое содержание ванадия установлено для Южного Буга и Ингульца (4,1-5,9 мкг/л). В условиях лесостепного ландшафтно-геохимического района подвижность V (а также Ni) в подземных водах, особенно трещинных, по сравнению с поверхностными водотоками, существенно выше (табл. 10). В условиях степного района подвижность V в подземных водах резко снижается, хотя и остается выше, чем в поверхностных водах этого же района. Анализируя табл. 5 и 6, можно согласиться с выводом Б.Ф. Мицкевича [14], что V, обладая повышенной миграционной способностью в водах, слабо (или временно Ю.Ф.) накапливается в почвах и может легко вымываться из них вследствие поверхностного смыва, но зато хорошо сорбируется глинами.

**Таблица 10.** Поведение V в водах Кировоградского региона.

Р-н	Характеристики	Поверхностные воды				Подземные воды	
		Юж. Буг	Синюха	Ингул	Ингулец	трещин.	четв. отл.
1	Содерж., мкг/л	5,9	1,5	1,7	4,1	-	-
	Коэф. миграции	0,08	0,02	-	-	0,69	0,15
2	Коэф. миграции	-	-	0,01	0,03	0,04	0,06

*Примечание.* 1 – Лесостепной ландшафтно-геохимический район. 2 – Степной ландшафтно-геохимический район. Данные Б.Ф. Мицкевича [14].

Согласно исследованиям Г. С. Коновалова и др. [11], ванадий в реках перемещается в виде взвеси (87 %) или мигрирует в истинных растворах (13 %). В частности, во взвеси и воде р. Днепр (в районе Береслава) содержание V (мкг/л) составляет 8,0 (72 %) и 3,1 (28 %) соответственно. Допуская приведенное соотношение, отметим, что в 6 водных источниках (колодцах или самоизливающихся скважинах) в районе Кировограда (северная степная зона, месторождения Севериновское и Мичуринское), как показало проведенное Н.А. Викторовой и Ю.Н. Демиховым [7], опробование, вода является в той или иной степени хлоридной (хлоридно-магниевого). Тем самым косвенно подтверждается возможность нахождения (и миграции) ванадия в водах в типичных для него соединениях с хлором ( $\text{VOCl}$ ,  $\text{VOCl}_3$ ). С другой стороны, из числа присутствующих в водах катионов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ) наибольшее растворяющее воздействие на урановые минералы (вероятно, и на ванадиевые тоже) оказывает  $\text{Mg}^{2+}$  [20].

По данным А.Н. Токарева и др. [20] в подземных водах собственно урановых и железоурановых месторождений (к которым относятся месторождения Украинского щита) содержание ванадия ( $10^{-7}$  г/л), определенного как спутник урана, составляет (в среднем по большому количеству проб) 3,2 и 2,6 соответственно. Повышается это количество при растворении U-V минералов - карнотита и тюямунита, характерных именно для зон гипергенеза альбититовых месторождений. В качестве основной формы, в которой ванадий мигрирует в подземных водах авторами называется ион  $\text{VO}_4^{3-}$ . Причем, если «во влажном климате с характерными для него кислыми почвами и водами миграция ванадия затруднена», то «в сухих степях наблюдается окисление соединений ванадия до ванадатов, часть которых растворима в воде, и, следовательно, в таких районах возможна миграция его на значительные расстояния».

Характеризуя поведение ванадия в биосистемах (табл.11), важно отметить, что наиболее высоким средним содержанием V в золе древесины Украинского щита (38 г/т) обладают именно деревья степного ландшафтно-геохимического района, т.е. района урановорудных альбититов. При этом устойчивый максимум (100 г/т) установлен в золе **сосновой** древесины и коры. В золе травянистой растительности этого района ванадия меньше (28 г/т). Среднее содержание ванадия и коэффициент его концентрации, относительно клар-

ка в литосфере (по Виноградову, 1962), в растительности степного района (31 г/т и 0,34) по сравнению с лесостепным почти в 2 раза выше.

**Таблица 11.** Распределение ванадия в растительности Украинского щита.

Район	Травы			Деревья			Среднее		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C*
1	15	100	0,4	16	98	0,4	16	99	0,18
2	28	88	0,4	38	75	0,6	31	84	0,34

*Примечание.* Параметры распределения: А — содержание в золе (г/т), В — распространенность в золе (%) и С — коэффициент биологического накопления (по Перельману, 1955), как отношение содержания элемента в золе растений к содержанию этого элемента в питающей растении почве. \*Среднее относительно кларка литосферы, по Виноградову, 1962. Ландшафтно-геохимические районы: 1 — лесостепной (113 проб); 2 — степной (37 проб). Данные Б.Ф. Мицкевича [14]

Превышают эти параметры только значения по Северному Полесью (34 г/т и 0,39) и Приазовью (39 г/т и 0,43), в основном, за счет более высоких концентраций ванадия в золе трав (50-60 г/т). Если в пределах Северного Полесья в условиях повышенной обводненности ванадий (как и большинство металлов) обладает высокой подвижностью в водах и склонностью к рассеиванию, то в Приазовье приобретают особое значение автономные геохимические ландшафты прямой связи с породами фундамента. Среди последних особенно широко распространены обогащенные ванадием базиты.

**Таблица 12.** Ряды подвижности элементов в рыхлых отложениях центральной части Украинского щита различных уровней (профиль Тальновской площади)

Потоки рассеяния, связанные с гидросетью (илисто-глинистая фракция)															
Ag	Ni	Co	Zn	V	Cu	Cr	Mo	Mn	Pb	P	Ba	Be	Zr	Y	Ti
5.4	4.2	3.7	3.4	<u>3.2</u>	3	2.8	2.8	2.3	2.2	1.5	1.5	1.2	1.1	1	1
Почвы, А — гумусовый (и непосредственно подгумусовый) горизонт															
Ag	Co	Ni	Cu	V	Pb	Cr	Mn	Zn	P	Ba	Mo	Be	Zr	Y	Ti
6.4	4.2	3.9	3.5	<u>3.2</u>	3	2.7	2.5	2.3	1.8	1.8	1.7	1.5	1.3	1.2	1
Почвы, В — иллювиальный горизонт															
Ag	Co	Ni	Cu	V	Cr	Pb	Mn	Mo	Zn	Ba	P	Be	Y	Zr	Ti
6	3.9	3.8	3.6	<u>3.2</u>	2.6	2.6	2.6	2.4	2.1	1.8	1.7	1.6	1.3	1.3	1
Каолиновая зона коры выветривания															
Co	Mn	Ni	Ag	V	Pb	Cr	P	Mo	Ba	Zn	Cu	Y	Be	Ti	Zr
5.8	4	3.9	3.5	<u>3</u>	2.4	2.2	2.2	1.9	1.9	1.6	1.4	1.4	1.1	1	0.9
Гидрослюдисто-каолиновая зона коры выветривания															
Ag	Pb	Mn	Co	P	V	Ni	Ba	Mo	Cr	Y	Ti	Zr	Be	Zn	Cu
3	2.9	2.4	1.9	1.8	<u>1.6</u>	1.6	1.6	1.5	1.3	1.2	1	1	1	1	0.9
Зона дезинтеграции кристаллических пород															
Ag	Pb	Ba	V	P	Ni	Co	Mn	Cr	Be	Y	Ti	Mo	Zr	Cu	Zn
1.8	1.7	1.4	<u>1.3</u>	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1	1	1	0.8	0.8	0.8	0.6
Кристаллические породы, содержание элементов, $n \cdot 10^{-3} \%$ в последовательности нижнего ряда															
0,001	2,65	45,0	12,4	58,6	6,6	2,8	78,6	10,8	0,18	1,5	280,4	0,14	18,2	4,45	8,4

*Примечание.* Цифрами показаны значения  $K_i$  — коэффициента геохимической подвижности элемента относительно титана [15]. К типу рассеяния отнесены элементы высокой подвижности ( $K_i > 5$ ) и подвижные (5-1,5). К типу стабильных — элементы слабо подвижные (1,5-1,1), стабильные (1,1-0,9) и слабой концентрации (0,9-0,75). К типу концентрации — соответствующие элементы (0,75-0,5). Жирным шрифтом показаны элементы, относящиеся к типу рассеяния. Составлено по материалам В.И. Почтаренко, Ю.А. Фомина и др., 1985.

Представляя в обобщенном виде (табл. 12) ряды подвижности элементов, мы отдаем себе отчет в относительности использованного метода [15]. Эта относительность обусловлена как объективными факторами, в частности сложностью состава и строения

исходных пород и коры выветривания, ландшафтными условиями формирования коры, ассоциативностью и различным характером распределения элементов, так и субъективными, в том числе аналитической базой. Вместе с тем, хотим отметить два момента. Во-первых, апробация метода в пределах Тальновской площади с построением полиэлементных геохимических карт на всех уровнях, включая коренное основание, зону дезинтеграции, гидрослюдисто-каолиновую и каолиновую кору выветривания, почвенный слой (В и А-горизонты) и потоки рассеяния, продемонстрировала вполне удовлетворительные результаты (В.И. Почтаренко, Ю.А. Фомин и др., 1985). Во-вторых, Тальновская площадь характеризует центральную часть Украинского щита, близкую по геологическим и ландшафтно-геохимическим условиям к району урановых месторождений в альбититах. Т.е. приведенная схема, на наш взгляд, не потеряла актуальности и может быть использована не только при глубинных геохимических поисках различных рудных месторождений в условиях Украинского щита [16], но и при любых геохимических исследованиях, в том числе и экологических в пределах хранилищ промышленных отходов при разработке урановых месторождений.

Как отмечалось нами ранее [23], с точки зрения потенциальных источников урана и климатических, геоморфологических, гидродинамических, гидрогеохимических условий Кировоградский блок представляется весьма перспективным для поисков поверхностных молодых его концентраций. Одной из перспективных зон формирования таких концентраций названо южное обрамление района альбититовых месторождений, а именно, левобережье Южного Буга в сочетании с его левыми притоками - Синюхой, Ингулом и Ингульцом. Эта гидрогеологическая система имеет четко направленный сток от источников питания (с обилием ураноносных пород) к местам разгрузки. Она же определяет участки, где благоприятно сочетаются места разгрузки обогащенных ураном подземных вод, степень аридности климата со щелочной реакцией грунтовых вод (рН до 7,0-8,5 [7]), а также наличие в составе покровных фаций пород-осадителей и водоупорных отложений, их перекрывающих. Среди них важнейшими являются бучакские отложения, содержащие растительную органику, в сочетании с региональным водоупором — глинами киевской свиты. Причем важно, чтобы эти отложения размещались выше уровня региональных дрен.

К числу таких месторождений урана в названном районе относится Братское месторождение в аллювиальных отложениях одной из эрозионно-тектонических палеодолин левобережья р. Южный Буг. По данным В.А. Шумлянського, Е.Г. Сушук и др. [4], урановые руды здесь залегают именно в углистых песках, углистых глинах и бурых углях бучакского горизонта преимущественно на выклинивании зон пластового окисления под мощным водоупорным глинистым горизонтом киевской свиты. Уран в рудах в основном содержится в углистом (до 1,7 %) и глинистом (до 0,378 %) веществе в зоне эпигенетического восстановления (сероводородного вместе с вторичными сульфидами и сорбционного). Для нас важно подчеркнуть, что в углистых породах на выклинивании зоны пластового окисления также установлена зона аномальных концентраций (%) Со (до 0,03), Ni (до 0,1), Мо (до 0,05), Zn (до 0,3), Cu (до 0,1), Pb (до 0,03), V (до 0,02). Эта геохимическая аномалия пространственно совпадает как с ореолом сульфидов, так и с контурами урановых руд, т.е. перечисленные элементы вполне могут рассматриваться как спутники урана.

Интерес представляет соотнесение геохимической аномалии Братского месторождения урана с приведенными выше модельными рядами подвижности элементов (табл. 12). На уровне дезинтегрированных кристаллических пород элементы Братской аномалии ведут себя по-разному. Если Мо, Cu и, особенно, Zn концентрируются в этой зоне, скорее всего в виде инфильтрационных накоплений, то V, Со, Ni, а также U обнаруживают слабую подвижность, а Pb даже вполне подвижен, особенно в дезинтегрированных гранитах и мигматитах. Такая особенность свинца обусловлена изоморфным его вхождением в состав полевых шпатов ( $Pb^{2+} \rightarrow Ca^{2+}, Sr^{2+}$ ), которые весьма активно разрушаются при выветривании. В гидрослюдисто-каолиновой зоне коры выветривания только Cu и Zn сохраняют стабильность, тогда как остальные элементы здесь вполне подвижны (самая низкая подвижность у Мо, наиболее высокая у Pb), хотя формиро-

вание временных инфильтрационных накоплений на этом уровне исключить нельзя, особенно для элементов с переменной валентностью (Mo, V, U). Из верхней, каолиновой зоны коры выветривания (т.е. выше уровня грунтовых вод) все исследуемые элементы выносятся, хотя и с разной степенью интенсивности. Слабее всего здесь подвижна Cu, сильно (максимально) подвижен Co. Подвижность V, а также Ni и U возросла в 2 и более раз. В почвах (обоих горизонтов) также все элементы ведут себя как вполне подвижные. В иллювиальном горизонте (B) выше миграционная способность Mo; в гумусовом горизонте (A) несколько повышена подвижность Co, Pb и Zn; степень подвижности V, Cu, Ni в обоих горизонтах близка. Наконец, в потоках рассеяния (в связи с водо-токами) все элементы Братской аномалии характеризуются повышенной подвижностью и наиболее сближенными значениями  $K_i$  (2,2-4,2), отвечающими подвижным элементам типа рассеяния.

Таким образом, если на уровнях, близких к поверхности кристаллических пород, локальные факторы миграционной способности геохимически родственных элементов могут оказывать существенное влияние, то на удалении от источников питания вод (поверхностных и подземных) в потоках рассеяния эти факторы в значительной степени нивелируются общими свойствами самих элементов.

**Выводы.** 1. Рядовые содержания ванадия в рудовмещающих породах и рудах альбититовых месторождений определяются цифрами 40-300 г/т. Повышенные концентрации элемента (300-1000 и выше г/т V или 0,043-0,229 %  $V_2O_5$ ), достигающие уровня промышленно значимых, характерны, в основном, для альбититов безрудных или некондиционных урановых руд (< 300 г/т U). Значительно реже высокие концентрации V встречаются в диафторитах либо в промышленных урановых рудах.

2. Генетически ванадий и уран связаны единым процессом, протекавшим в окислительных условиях щелочного (натриевого) метасоматоза. Судя по геологическим и физико-химическим показателям, этот процесс является двухстадийным, включая более ранний и широко проявленный натриевый метасоматоз (альбитизацию) и локально наложенные железисто-продуктивные ассоциации со значительным усилением окислительного потенциала. Температура натриевой стадии (на примере Ватутинского месторождения) составляет 410-320° С, железистой стадии – 240-180° С. Если формирование богатых урановых руд происходило во вторую (продуктивную) стадию, то ванадий в большей степени тяготеет к первой, а именно к изоморфному вхождению в темноцветные минералы (эгирин, рибекит, возможно и др.) и сфен. Кроме того, присутствие ванадия достоверно установлено в цирконе, гематитизированном магнетите и браннерите Ватутинского, в уранините Мичуринского и в пирите Севериновского месторождений.

3. В процессах гипергенеза, проявленных на всех месторождениях, формы ванадия меняются. В допалеогеновой коре выветривания, в силу преобладания окислительной обстановки, первичные минералы-концентраторы ванадия полностью разложились, причем именно V и другие примеси в них могли сыграть роль катализаторов в ходе окисления и растворения этих минералов. Важно присутствие V-пирита, окисление которого приводило к образованию свободной серной кислоты и значительно ускоряло разложение пород. При этом в корах выветривания гранитов и мигматитов (наиболее развитых в полях альбититов) ванадий был подвижен и выносился из всех зон. В корах же выветривания гнейсов, особенно в зонах дезинтеграции и гидрослюдисто-каолиновой, т.е. ниже уровня грунтовых вод, в восстановительных условиях возможно образование временных инфильтрационных (сорбционных) концентраций ванадия. В молодых, неоген-четвертичных зонах окисления, проникающих на большие глубины (до 1000 м и более), в присутствии U и Pb отлагались уранованадаты и ванадат свинца – ванадинит.

4. Роль перекрывающих рыхлых отложений с точки зрения геохимии ванадия разнопланова. Во-первых, перекрытие коры выветривания терригенно-углистыми отложениями среднего эоцена (бучакский горизонт), способствовало смене окислительной обстановки на восстановительную практически на всем профиле коры с вероятным образованием эпигенетических ассоциаций, включая ванадиевые. Во-вторых, сами пере-

крявающие отложения характеризуются разным содержанием V: наиболее обогащены им (в силу повышенной сорбционной способности) третичные глины (60–65 г/т). Важно отметить, что черноземы степного ландшафтно-геохимического района, где расположены месторождения альбититов, содержат такое же количество ванадия (64–66 г/т), и это самая высокая его концентрация в почвах.

5. Содержание ванадия в поверхностных водах степного и лесостепного ландшафтно-геохимических районов по имеющимся данным составляет 1,5–5,9 мкг/л. Наиболее высокая концентрация V установлена в воде и в илесто-глинистой фракции донных отложений рек Южного Буга и Ингульца — 4,1–5,9 мкг/л и 70 г/т соответственно. Подвижность V в подземных водах выше, чем в поверхностных водотоках, особенно в лесостепном районе. Т.е. обладая повышенной миграционной способностью в водах (в виде взвесей или истинных растворов), ванадий может мигрировать на значительные расстояния, но может адсорбироваться органическим веществом и гидроокислами Fe, Al, накапливаться в почвах и затем легко вымываться из них вследствие поверхностного смыва.

6. Степной ландшафтно-геохимический район характеризуется самым высоким для Украинского щита средним содержанием V в золе древесины (38 г/т). При этом устойчивый максимум (100 г/т) установлен в золе сосновой древесины и коры. В золе травянистой растительности этого района ванадия меньше (28 г/т).

7. Анализ рядов подвижности элементов в рыхлых образованиях области гипергенеза разных уровней свидетельствует о вхождении ванадия в группу элементов со сходной геохимической судьбой (V, Co, Ni, Mo, Cu, Zn, Pb), которые следует рассматривать как спутники U. Если на уровне дезинтегрированных кристаллических пород и гидрослюдисто-каолиновой зоны коры выветривания эти элементы могут сохранять стабильность или даже концентрироваться в виде временных инфильтрационных аномалий, то из верхней, каолиновой зоны коры выветривания (т.е. выше уровня грунтовых вод) все исследуемые элементы выносятся, хотя и с разной степенью интенсивности. В почвах (иллювиальном и гумусовом горизонтах) они также ведут себя как вполне подвижные, а в потоках рассеяния (в связи с водотоками) подвижность их даже повышается при наиболее сближенных значениях K<sub>i</sub> (2,2–4,2), отвечающих подвижным элементам типа рассеяния. Иначе говоря, разрушение месторождений альбититовой формации в условиях центральной части Украинского щита вполне может сопровождаться и сопровождается формированием молодых поверхностных концентраций урана и его спутников.

1. Антипычева Е.И., Панов И.А. Условия образования и закономерности размещения урановых месторождений, связанных с нефтегазоносными структурами / Сб. материалов по геологии ряда ураноносных провинций США по данным американских исследователей/ Москва. — 1969. — 301 с.
2. Борисенко Л.Ф. Ванадий (минералогия, геохимия и типы месторождений). — Москва: Недра, 1973. — 192 с.
3. Вальтер А.А., Хоменко В.М., Шаркин О.П., Яковлев В.М. Ванадиевый эгирин из щелочных метасоматитов Желтых Вод // Докл. АН Украины. — 1994. - №3. — С. 110–116.
4. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. Москва: Недра, 1990. — 480 с.
5. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. редакторы Я.Н. Белевцев, В.Б. Коваль. Киев: Наук. думка, 1995. — 396 с.
6. Герасимов Ю.Г., Сонкин Л.В., Завьялова Н.Н. Распределение радиоактивных и малых элементов в коре выветривания чудново-бердичевских гранитов Украинского щита. Радиоактивные элементы в горных породах. Часть I. Новосибирск, 1972. — С. 49–50.
7. Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А. Дейтерий в природных водах центральной части Украинского щита. Геохімія та екологія. - Київ. — 2009. - Вип. 17. — С. 45–62.
8. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Москва: Мир, 1965. Т.1. — 371 с. Т.2. — 405 с. Т.3. — 317 с.
9. Евтехов В.Д., Харитонов В.Н. Моделирование миграции скандия и ванадия в связи с рибекитизацией куммингтонитсодержащих железных руд Первомайского месторождения (Криворожский бассейн) // Минерал. журн. — 1999. — 21, №1. — С. 60–65.
10. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. Отв. редактор Я.Н. Белевцев. Киев: 1968. — 763 с.

11. Коновалов Г.С., Иванова А.А., Колесникова Т.Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР. – Геохимия осадочных пород и руд. Москва: Наука, 1967.
12. Кулиш Е.А., Лебедь Н.И. Ванадий – Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. – Т. 1. Металлические полезные ископаемые. – Киев-Львов: Изд-во «Центр Европы», 2005. – С. 182-192.
13. Мельниченко Б.Ф., Сеницын В.А., Коваль В.Б. Метасоматиты Желтореченского ванадий-скандиевого месторождения // Докл. АН Украины. – 1994. - №3. – С. 117-122.
14. Мішкевич Б.Ф. Геохімічні ландшафти Українського щита. – Київ: Наук. думка, 1971. – 174с.
15. Певзнер В.С. Изучение кор выветривания при крупномасштабной геологической съемке. Ленинград: Недра, 1974.
16. Почтаренко В.И., Фомин Ю.А., Войновский А.С., Боев Н.И. Временные методические рекомендации по проведению глубинных литохимических поисков (применительно к условиям Украинского щита). Киев: Изд-во МИНГЕО Украины, 1985. - 60 с.
17. Рудные месторождения СССР. Т.1. Москва: Недра, 1974. – 328 с.
18. Сеницын В.А., Коваль В.Б., Мельниченко Б.Ф., Степанов В.А. Природа геохимической связи между ураном и ванадием в натриевых щелочных метасоматитах Украинского щита // Геохімія та екологія. – 2006. – Вип. 12. – С. 45-52.
19. Тарханов А.В., Кудлаев А.Р., Петрин А.В., Козырьков В.Д. Желтореченское ванадий-скандиевое месторождение // Геология рудн. месторождений. – 1991. - №6. - С. 50-56.
20. Токарев А. Н., Куцель Е. Н., Попова Т. П. и др. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. – Москва: Недра, 1975. – 255 с.
21. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. – 2008. - № 7. – С. 123-129.
22. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Сера в процессе эволюции урановых месторождений альбититовой формации, Кировоградский мегаблок. Пошукова та екологічна геохімія. – Київ. – 2010, № 1 (10). – С.71-81.
23. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Сушук Е. Г. Система ураноносных альбититов как потенциальный источник поверхностных месторождений урана // Доп. НАН України. – 2010. - № 2. – С. 126-131.
24. Фомин Ю.А., Лазаренко Е.Е. Температурные условия формирования ураноносных альбититов Украинского щита // Доп. НАН України. – 2009. - № 8. – С. 120-126.
25. Холодов В.Н. Ванадий, его геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах. – Москва: Наука, 1968. – 245 с.
26. Шнюков Е.Ф., Кулиш Е.А., Орловский Г.Н. и др. Ванадий в породах и рудах Украины. – Киев: ОМГОР, 2009. – 216 с.
27. Щербина В.В. Основы геохимии. Москва: Недра, 1972. – 296 с.

**Фомін Ю.О. ПОВЕДІНКА ВАНАДІЮ В ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ ТА РУЙНУВАННЯ РОДОВИЩ УРАНОРУДНИХ АЛЬБІТИТІВ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.**

*Вивчено розподіл ванадію і його генетичне співвідношення з ураном у родовищах урану альбітитої формації. Розглянуто поведінку ванадію в процесі руйнування цих родовищ, як основи для його накопичення у складі поверхневих концентрацій урану та супутніх елементів.*

**Fomin Yu. VANADIUM BEHAVIOR AT FORMATION AND DISTRACTION PROCESSES OF THE URANIUM ALBITITES DEPOSITS OF UKRAINIAN SHIELD.**

*The distribution of vanadium and its genetic correlation with uranium at the uranium deposits of albitites formation was investigated. The vanadium behavior at the process of these deposits distraction was considered. Proposed such process may be the base for vanadium concentration in surficial uranium and elements-satellites deposits.*