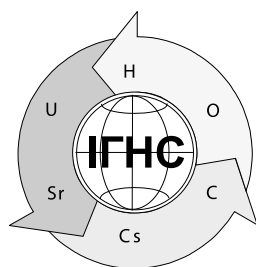


Національна академія наук України

**Міністерство України з питань надзвичайних ситуацій
та у справах захисту населення від наслідків
Чорнобильської катастрофи**



**Збірник наукових праць
Інституту геохімії навколишнього середовища
випуск 18**

**Сборник научных трудов
Института геохимии окружающей среды
выпуск 18**

**Collected papers
Institute of Environmental Geochemistry
Issue 18**

Київ-2010

УДК [553.495 : 553.311 : 552.321 +550.424] (477)

Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища — Київ, 2010. — вип.18. — 182 с.

До збірника увійшли статті, в яких наведено результати наукових досліджень в галузі теорії уранового рудоутворення, геології та геохімії рудних родовищ України. Висвітлюються також проблеми захоронення РАВ у докембрійських геологічних формаціях України та питання, пов'язані з геохімією тритію у геологічному середовищі.

Для наукових співробітників та спеціалістів, що працюють у галузі геології, геохімії, радіогеохімії, екології.

Збірник присвячений пам'яті наукового редактора збірника академіка Є.О. Куліша.

В сборник вошли статьи, в которых приведены результаты научных исследований в области теории уранового рудообразования, геологии и геохимии рудных месторождений Украины. Освещаются также проблемы захоронения РАВ в докембрийских геологических формациях Украины, а также вопросы, связанные с геохимией трития в геологической среде.

Для научных работников и специалистов в области геологии, геохимии, радиогеохимии, экологии.

Сборник посвящён памяти научного редактора сборника академика Е.А. Кулиша.

The collection contains articles presenting results of scientific researches in the field of uranium-ore formation theory, geology and geochemistry of ore deposits in Ukraine. The authors also consider the problems of radioactive waste disposal in Precambrian geological formations in Ukraine and geochemistry of tritium in the geological environment.

For scientists and specialists in geology, geochemistry, radiogeochemistry and ecology.

The collected articles are dedicated to the memory of the scientific editor of the issue, academician Ye.O. Kulish.

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Е.В. СОБОТОВИЧ, академік НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук

НАУКОВИЙ РЕДАКТОР

Є.О. КУЛІШ, академік НАН України, член-кор. Російської академії наук, доктор геолого-мінералогічних наук

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА:

Г.М. Бондаренко, доктор геолого-мінералогічних наук,

В.Б. Коваль, доктор геолого-мінералогічних наук

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Р.Я. Белєвцев, чл.-кор. НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук, **Г.В. Лисиченко**, чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук, **Б.О. Горлицький**, доктор геолого-мінералогічних наук, **В.В. Долін**, доктор геологічних наук, **Ю.Л. Забулонов**, доктор технічних наук, **В.П. Семененко**, доктор геолого-мінералогічних наук, **М.О. Ярошук**, доктор геолого-мінералогічних наук, **К.Г. Сушук**, кандидат геолого-мінералогічних наук (відповідальний секретар).

Друкується за постановою Вченої ради ІГНС
Свідоцтво про державну реєстрацію: КВ № 6104
© Інститут геохімії навколишнього середовища

ПЕРЕДМОВА

Цей збірник Інституту геохімії навколишнього середовища присвячений світлій пам'яті нашого співробітника, наукового редактора збірника, академіка НАН України, члена-кореспондента Російської академії наук **КУЛІША Євгена Олексійовича**, який раптово помер 21 жовтня цього року під час підготовки збірника до друку.

Євген Олексійович у нашому інституті очолював відділ металогенії та мінеральних ресурсів і виконував величезний обсяг наукової та науково-організаційної роботи. Його наукові досягнення в дослідженні геології, металогенії, мінеральних ресурсів докембрію на території колишнього СРСР та України, у розвитку теорії матаморфогенного рудоутворення, петрології, мінералогії, регіональної петрохімії широко відомі не тільки в Україні, але й за її межами. Останнім часом Є.О. Куліш активно розвивав геолого-економічний напрямок в дослідженнях мінерально-сировинного комплексу України, в першу чергу сировинної бази для атомної енергетики.

Є.О. Куліш був членом багатьох вітчизняних та міжнародних геологічних організацій. Так, він був головою комісії „Мінерально-сировинний комплекс” Міжвідомчої наукової ради при Президії АН та Мінекономіки України, заступником голови Національного комітету геологів України, головою експертної ради ВАК з геологічних наук, заступником академіка-секретаря Відділення наук про Землю НАНУ, членом ряду вчених рад та головою спецради зі захисту докторських дисертацій нового наукового напрямку — „економічна геологія”, а також членом ряду міжнародних геологічних організацій.

Є.О. Куліш — лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, Почесний розвідник надр України, Заслужений діяч науки і техніки, володар срібної медалі Денверського товариства практичних гірників (США). Має нагороди за участь у Великій Вітчизняній війні та у ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС.

У цьому збірнику більшість статей присвячена питанням уранового рудоутворення, геології та геохімії урану, прогнозування його пошуків на території Українського щита і прилеглих територіях. Приділено увагу рудній мінералізації Закарпаття, Криворізького басейну. Висвітлюються також деякі екологічні проблеми, пов'язані із утворенням поверхневих концентрацій урану над відомими родовищами, захороненням радіоактивних відходів у геологічних формаціях та питаннями геохімії тритію у геологічному середовищі.

Євген Олексійович приймав активну участь у відборі та рецензуванні статей.

Редакційна колегія



Куліш Євген Олексійович
05.11.1931–21.10.2010

Куліш Євген Олексійович

У 2010 році геологічна наука зазнала непоправної втрати — 21 жовтня пішов з життя видатний учений-геолог, академік Національної академії наук України, член-кореспондент Російської академії наук, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, Заслужений діяч науки і техніки України, Почесний розвідник надр України Куліш Євген Олексійович.

Народився Євген Олексійович 5 листопада 1931 року в с. Олександрівка Азовського району Ростовської області. У 1954 р. закінчив геологічний факультет Ростовського-на-Дону державного університету. У 1954—1957 рр. працював начальником геологічної партії Мінгео СРСР у Південній Якутії, вивчаючи геологію і корисні копалини докембрійських комплексів Алданського щита. У 1957—1960 рр. навчався в аспірантурі Ленінградського відділення АН СРСР. Захистивши кандидатську дисертацію, Є.О. Куліш стає молодшим науковим співробітником Далекосхідного геологічного інституту АН СРСР (м. Владивосток), а в середині 1961 р. організовує і очолює Хабаровську геолого-геофізичну лабораторію цієї установи. У січні 1965 р. вченого призначають директором Далекосхідного науково-дослідного інституту мінеральної сировини Мінгео СРСР (м. Хабаровськ). Під його керівництвом установа, яка почала свою діяльність практично з «нуля», через кілька років перетворюється на потужний заклад із сучасною дослідницькою базою. Одночасно Є.О. Куліш працює заступником директора з наукової роботи Всесоюзного науково-дослідного інституту мінеральної сировини Мінгео СРСР (м. Москва). У 1972 р. Євген Олексійович захищає докторську дисертацію (м. Москва), а у 1979 р. його обирають членом-кореспондентом АН СРСР за фахом «геологія».

У вересні 1983 р. Є.О. Куліша переводять до Києва, де він працює до останніх днів свого життя. Спочатку Євген Олексійович очолив відділ рудних формацій у Відділенні металогенії Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР. У 1995 р., після реорганізації відділень цього інституту, Євген Олексійович перейшов на посаду завідувача відділу металогенії та мінеральних ресурсів Державного наукового центру радіогеохімії навколишнього середовища НАН та МНС України (нині Інститут геохімії навколишнього середовища).

Сфера наукових інтересів Є.О. Куліша була надзвичайно широкою. Він зробив вагомий внесок у розв'язання багатьох проблем геологічної науки. Найбільш значні його наукові досягнення стосуються досліджень геології, металогенії, мінеральних ресурсів докембрію Алданського та Українського щитів, Ростовського виступу кристалічного фундаменту, докембрійських структур Далекого Сходу. Визначний вклад вченого в розвиток теорії метаморфогенного рудоутворення, петрології, мінералогії, регіональної петрохімії. Він поглибив знання про рудні процеси як поліхронні і полігенні явища. Досліджуючи метаморфогенне рудоутворення, вчений здійснив формаційний аналіз відповідних утворень, виявив джерела рудних речовин та рудоформуючих флюїдів; показав вплив різних геотектонічних структур на особливості рудоутворення.

Вагоме місце у дослідженнях Є.О. Куліша належало проблемам, пов'язаним з вивченням мінеральної сировини Сходу Росії, України і світу, як металевих, так і неметалевих корисних копалин. Є.О. Куліш активно розвивав геолого-економічний напрямок в Україні (мінерально-сировинний комплекс урану, торію, заліза, марганцю, титану, ванадію, цирконію й інших металічних та неметалічних корисних копалин), де він був визнаним лідером. Проаналізовано стан, перспективи, геолого-економічні аспекти, запаси мінеральної сировини, тенденції її використання, вплив на цей процес науково-технічного прогресу та економічних чинників.

Є.О. Куліш є автором або співавтором 543 наукових праць, у тому числі 66 монографій, ряду збірників, довідників, карт, тощо. Серед них можна виділити роботи: «Кварциты архея в южной части Алданского щита» (1964), «Высокоглиноземистые глинистые породы архея Алданского щита и их литология» (1973), «Марганцево-железисто-кремнистая формация Дальнего Востока СССР» (1981), «Метаморфогенное рудообразование в докембрии. Формации метаморфогенных рудных месторождений» (1986), «Петрохимия

докембрійських комплексів Українського і Алданського щитів» (1990), «Метаморфические комплексы восточной окраины и склона Украинского щита» (1990), «Нефелиновые породы Украины — комплексные алюминий-глиноземные и редкометалльные руды» (2004), «Урановые руды мира. Геология, ресурсы, экономика» (2004), «Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины, том I.—II» (2005—2006).

Є.О. Куліш завжди активно і всебічно співробітничав з виробничими геологічними установами. Визнанням його вагомих досягнень є відзнаки Мінгео СРСР, звання «Почесний розвідник надр України», медаль Держкомгеології України «В. І. Лучицький. За заслуги у розвідці надр».

Інтенсивну наукову діяльність Євген Олексійович завжди поєднував з багатогранною науково-організаційною роботою. У 1984—1992 рр. він був головою комісії «Мінерально-сировинний комплекс» Міжвідомчої наукової ради з проблем науково-технічного і соціально-економічного прогнозування при Президії АН та Мінекономіки УРСР; у 1992—1998 — заступником академіка-секретаря Відділення наук про Землю НАН України. З 1995 р. вчений є заступником голови Національного комітету геологів України. У 1999—2002 та 2007—2010 рр. Є.О. Куліш був головою експертної ради ВАК України з геологічних наук. Є.О. Куліш був також членом ряду вчених рад, очолював спецраду зі захисту за спеціальністю «економічна геологія», брав участь у роботі Центрального правління товариства «Україна—Китай», входив до редколегій журналів «Мінеральні ресурси України» та «Минералогический журнал», «Геоинформатика», «Геология и полезные ископаемые Мирового океана», був науковим редактором Збірника наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. Є.О. Куліш був також членом ряду міжнародних геологічних організацій — почесним дійсним членом (академіком) Міжнародної академії мінеральних ресурсів, дійсним членом (академіком) Академії наук Євразії, членом Міжнародної асоціації з генезису рудних родовищ (з 1985 р.), володарем срібної медалі Денверського товариства практичних гірників (США).

Багаторічна, плідна, багатогранна наукова й практична діяльність Є.О. Куліша була високо оцінена в Україні присудженням в 2006 році звання академіка Національної академії наук зі спеціальності «сировинна база атомної енергетики», а в 2008 році — присудженням почесного звання «Заслужений діяч науки і техніки України». Серед державних нагород Євгена Олексійовича слід також відзначити медаль «60 лет победы в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг.», як учасника ВОВ, та Почесну грамоту учаснику ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС (2006 р.).

Багато часу Є.О. Куліш приділяв вихованню наукової зміни. Під його керівництвом підготовлено 3 доктора і 9 кандидатів наук. Його учні продовжують розпочаті Євгеном Олексійовичем дослідження в різних галузях геологічної науки.

Євген Олексійович відзначався надзвичайною працьовитістю та оптимізмом. До останніх днів життя він редагував тексти, працював над звітом із стратегічних мінеральних ресурсів України.

Йому були притаманні дивовижна доброзичливість, простота, добрий гумор, толерантність, уважність й щира зацікавленість людьми, будь-ким, хай то буде академік або рядовий трудівник.

Світла пам'ять про цього видатного вченого, достойного громадянина, прекрасну, добру, чуйну людину назавжди залишиться в серцях його учнів, співробітників, друзів та знайомих.

Редакційна колегія.

Е.А. Кулиш¹, В.В. Покалюк¹, Н.С. Курлов², Ю.П. Мечников²

¹Институт геохимии окружающей среды НАН Украины,

²Криворожская комплексная геологическая партия

ГЛЕЕВАТСКИЕ МЕТАКОНГЛОМЕРАТЫ КРИВБАССА — КОНТИНЕНТАЛЬНЫЕ МОЛАССЫ ИЛИ ПРИБРЕЖНО-БАСЕЙНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ?

Изложены материалы по литологии, петрографии, стратиграфии, петрохимии метаконгломератов и вмещающих их отложений глееватской свиты Кривбасса на основании изучения геологического разреза Криворожской сверхглубокой скважины. Приведены количественные подсчеты параметров слоистости, степени окатанности и сортировки галечного материала, гранулометрии песчаного заполнителя. Сделан вывод о прибрежно-бассейновом генезисе метаконгломератов и определены перспективы их металлоносности.

Введение. При анализе опубликованной литературы по глееватским метаконгломератам Кривбасса мы столкнулись с тем, что при общей, пожалуй, наилучшей изученности Кривбасса в целом в докембрии Украинского щита (УЩ) и при чрезвычайной важности изучения конгломератов для познания геологической истории докембрия, эти грубообломочные образования Кривбасса изучены недостаточно для обоснованного суждения об их генезисе. Во многом это обусловлено тем, что породы глееватской свиты Кривбаса являются непродуктивными на железо, как основной вид полезного ископаемого в Криворожском бассейне. Поэтому количество скважин, вскрывших глееватские метаконгломераты, невелико; описания метаконгломератов носят общий и несистемный характер. Отсутствуют какие-либо статистически значимые количественные подсчеты формы и состава галек, гранулометрии пород, мощностей прослоев и т.п., то есть тех признаков, которые несут непосредственную информацию об условиях осаждения. По сравнению с подобными породами других докембрийских регионов, в частности Балтийского щита, глееватские метаконгломераты и вмещающие их отложения изучены на данный момент в гораздо меньшей степени. Изучение глееватских метаконгломератов имеет большое значение в связи с тем, что они могут выступать в качестве эталонов (из-за слабого метаморфизма и большой мощности) при сопоставлениях с другими, более глубокометаморфизованными разновидностями конгломератов на Украинском щите. Все это явилось основанием для более пристального рассмотрения имеющихся материалов по литологии, петрографии, стратиграфии, геохимии этих образований с целью определения их генезиса и потенциальной рудоносности.

Обзор изученности и проблема происхождения глееватских метаконгломератов.

Различные аспекты изучения (стратиграфия, литология, петрография и пр.) глееватской свиты и метаконгломератов в её разрезе затрагивались в работах [3–8, 10, 12, 14–18, 24–26, 28–30]. Так называемые глееватские метаконгломераты входят в состав самой верхней (наиболее молодой) стратифицированной докембрийской толщи Криворожского железорудного бассейна — глееватской свиты. Эта толща сложена главным образом метатерригенными породами — метаконгломератами, метапесчаниками, металевролитами с редкими маломощными линзами карбонатных пород (мраморизованных доломитов). Максимальная мощность глееватской свиты составляет около 2000 м в центральной части Криворожской структуры (рудник им. Фрунзе — рудник им. Ленина). С этой свитой связаны наиболее мощные проявления докембрийских метаконгломератов не только в Криворожском бассейне, но и в пределах всего УЩ. Образования свиты подстилаются без видимого несогласия метатерригенно-хемогенными отложениями гданцевской свиты, наиболее характерной чертой которой является парагенезис карбонатных пород (доломитов) с метапесчаниками, углистыми метапелитовыми сланцами, а также подчиненными

прослоями хемогенных железистых кварцитов и редкими линзами метаультрабазитов [23]. Глееватская и гданцевская свиты совместно составляют так называемую верхнюю (по старой терминологии) свиту Кривбасса (наджелезородную, надсаксаганскую). Между гданцевской и глееватской свитами подразумевается существенный перерыв в осадконакоплении, который зафиксирован во многих стратиграфических схемах. Хотя в разрезах этот перерыв нигде конкретно не задокументирован (в виде каких-либо базальных горизонтов или метаморфизованных кор выветривания). Г.И. Каляев считал переход между гданцевской и глееватской свитами постепенным [7]. Большинство исследователей относят глееватскую свиту к верхам палеопротерозоя [3, 6–8]. Существует также мнение о рифейском или рифей-палеозойском возрасте глееватской свиты [5, 12, 16] на основании находок остатков рифейских и палеозойских микроорганизмов. Глееватская свита подвержена региональному метаморфизму в зеленосланцевой фации; локально (в Анновском районе) степень метаморфизма повышается до эпидот-амфиболитовой фации. Здесь же наблюдается гранитизация пород глееватской свиты в виде субсогласных инъекций аплит-пегматоидных гранитов. Очевидно, что глееватская свита древнее процессов метаморфизма и гранитизации. В отчете Н.С. Курлова и др. (1998) приводятся датировки вышеуказанных секущих тел гранитов, полученные свинцовым методом по циркону — 1890 ± 75 и 2000 ± 70 млн лет, а также радиогенный возраст биотитов (К-Аг метод) из сланцев и метапесчаников глееватской свиты — 1870–2020 млн лет. Все эти цифры очень близки и соответствуют времени метаморфизма осадочных толщ Кривбасса и формирования гранитоидов кировоградского комплекса. В материалах государственной геологической карты масштаба 1:200 000 за 2002 год [2] глееватская свита вычленена из объема криворожской серии и представлена самостоятельно в качестве наиболее молодой метаосадочной толщи (свиты) Кривбасса, имеющей палеопротерозойский возраст и несогласно залегающей на подстилающих отложениях гданцевской свиты. Это же принято и в последней корреляционной хроностратиграфической схеме докембрия УЩ (2004) [9]; верхняя возрастная граница глееватской свиты указана на рубеже 2000 млн лет.

О генезисе отложений глееватской свиты широко известно мнение Г.И. Каляева [6, 7], который считал их молассами и связывал с заключительными орогенными стадиями развития геосинклинального процесса в краевых и внешних зонах геосинклинали Большого Кривого Рога. При этом фациальная обстановка накопления глееватских конгломератов в понимании Г.И. Каляева определяется зоной перехода между наземными аллювиальными и морскими прибрежными фациями. Более подробной расшифровки способа седиментации конкретных литотипов, в частности конгломератов, не приведено. В работе [7] показан сводный разрез верхней свиты центральной части Кривбасса (по материалам Фрунзенского профиля) и относительно подробное описание состава и строения метаконгломератов глееватской свиты. Общая мощность толщи, вмещающей метаконгломераты по Фрунзенскому профилю, составляет около 1800 м. Приведенные соотношения между основными литотипами внутри этой толщи таковы (в %): метаконгломераты — 35–40, метапесчаники — 25–30, сланцы — 20–25, доломиты — 10. Суммарная мощность пластов метаконгломератов достигает 700 м. Именно большая мощность конгломератоносной толщи и ее грубообломочный состав позволили Г.И. Каляеву «уверенно считать ее молассовой формацией» [8, стр. 18].

Против молассовой формации при наименовании глееватских метаконгломератов выступал А.П. Никольский [14, 15], подчеркивая внутриформационный характер метаконгломератов (присутствие галек доломитов и др., возникших за счет размыва несколько ранее отложенных осадков верхней свиты).

В работах И.С. Паранько с соавторами [16–18, 29] о генезисе метаконгломератов сказано, что они являются образованиями конусов выноса и прибрежных дельт. При этом авторы [29] не считают ассоциацию метаморфизованных псефито-пелитовых отложений глееватской свиты типичными молассами геосинклиналей, поскольку, по их мнению, вообще проблематично отнесение Криворожской структуры к разряду геосинклиналей. Для метаконгломератов ими принято название «молассоидная формация» (в смысле отличная от молассовой геосинклинальной). В составе свиты они выделяют две

формации, образующие фациальный латеральный ряд — метаконгломератовую моласоидную и метапесчаниково-сланцевую. Собственно метаконгломераты представляют собой образования конусов выноса (то есть — наземных фаций, прим. наше). К каким именно из наземных фаций конусов выноса (аллювиальным, пролювиальным и др.) принадлежат глееватские метаконгломераты, эти авторы не раскрывают. Вероятно, подразумевается смешанный пролювиально-аллювиальный генезис.

Т.П. Михницкая [12] считает глееватские метаконгломераты и связанные с ними осадки также главным образом наземными образованиями предгорных конусов выноса; собственно метаконгломераты отнесены ею к речному аллювию: метаконгломераты «являются собой образования конусов выноса, которые постепенно переходят по мере удаления от источника сноса в прибрежные отложения дельт, а те, в свою очередь, замещаются прибрежно-морскими осадками»; «конгломераты соответствуют русловым фациям главных потоков, а алевро-песчаные отложения — в основном межрусловым фациям конусов выноса и аккумулятивных шлейфов» [12, стр. 101].

Наиболее полно и детально глееватские метаконгломераты были изучены при бурении Криворожской сверхглубокой скважины Н.С. Курловым (1998). Был вскрыт разрез конгломератовмещающей толщи истинной мощностью около 750 м и подробно задокументированы сведения о слоистости, гранулометрических парагенезах, структурно-текстурных характеристиках пород. К сожалению, результаты этих работ в полной мере до сих пор не опубликованы и существуют в виде фондовых материалов.

Как видно из приведенного, в понимании генезиса глееватских метаконгломератов нет ясности. До настоящего времени доминирует представление о наземном способе отложения глееватских метаконгломератов в подгорных пролювиально-аллювиальных конусах (шлейфах) выноса (то есть типичные континентальные молассы). Это мнение настолько укоренилось в применении к глееватским метаконгломератам, что считается порой аксиоматичным. Однако генезис грубообломочных пород вообще определить не так просто, как это может показаться на первый взгляд. Даже в молодых метаморфизованных комплексах часто трудно установить, являются ли конгломераты аллювиальными, либо это отложения селевых потоков, либо пролювиальные, либо прибойно-обломочные. От решения этих генетических задач зависит перспективный прогноз на многие виды полезных ископаемых. Определение фациального (генетического) типа конгломератов имеет важнейшее значение для оценки их потенциальной рудоносности. *По нашим наблюдениям в глееватских метаконгломератах обнаруживаются многочисленные признаки, свидетельствующие об их прибрежно-бассейновом (волноприбойном) генезисе. Освещению этих вопросов и посвящена данная статья.*

Прежде всего необходимо определить понимание термина «моласса», поскольку он имеет весьма широкую трактовку и объединяет порой различные в геотектоническом и фациальном отношении отложения. Наиболее характерные черты моласс — грубообломочный состав пород (песчаники, конгломераты) и большие мощности их накоплений (сотни метров и первые километры). При этом выделяют как морские молассы, так и континентальные. В определении моласс существуют два основных подхода — геотектонический и литолого-фациальный. В первом случае к молассам относят полифациальные (морские, лагунные, континентальные) осадки, связанные с крупными геотектоническими орогенными циклами первого ранга (стадиями) развития геосинклинальных зон. Другой подход на первое место ставит фациальную обстановку (вне зависимости от платформенного или геосинклинального режима развития территории и отложения осадков). В этом случае под молассами подразумевают исключительно наземные (континентальные) терригенные породы. Исходя из литолого-фациальных генетических позиций, объединение морских и наземных отложений в единую формацию является не вполне корректным. Поэтому в настоящее время большая часть отечественных исследователей считают молассами в литологическом (а не тектоническом) отношении только наземные образования. Сопряженные с ними морские прибрежные отложения В.И. Поповым [19] предложено называть шлировыми формациями.

Следуя В.И. Попову, под молассами здесь мы понимаем главным образом наземные континентальные терригенные (подгорные и равнинные) отложения (в классическом выражении это пролювиально-аллювиальные породы) без отнесения их к какой-либо конкретной геодинамической стадии развития земной коры (платформенной, геосинклинальной и пр.).

В связи с этим основной нашей задачей было изучение литолого-генетических признаков глееватских отложений с целью установления генезиса метаконгломератов и связанных с ними пород. Был изучен разрез глееватской свиты, вскрытый Криворожской сверхглубокой скважиной (скв. 20500, СГ-8).

Результаты исследований. Общее строение разреза, соотношения литотипов, виды породных парагенезов и характер ритмичности. Сводная колонка конгломератовмещающей толщи в разрезе сверхглубокой скважины (по материалам Н.С. Курлова, 1998) представлена на рис. 1. Общая истинная мощность толщи (с учетом углов наклона слоистости в керне) составляет примерно 730 м (в интервале 161,2–1509,4 м по стволу скважины). Главные члены общего породного парагенезиса толщи – метаконгломераты, метаалевролиты и средне-тонкозернистые метапесчаники. В резко подчиненных количествах встречаются маломощные прослои метапелитовых сланцев и карбонатных пород (доломитов). В целом по конгломератовмещающей толще соотношения между литотипами таковы (в %): метаконгломераты – 50, метаалевролиты – 32, метапесчаники – 18, маломощные (до 1,5 м) прослои мраморизованных доломитов – 0,25. Таким образом, наиболее важными составными членами толщи являются метаконгломераты и метаалевролиты – гранулометрически контрастные литотипы.

Общий разрез конгломератовмещающей толщи в самом общем виде состоит из трех существенно конгломератовых пачек мощностью (снизу вверх) 100, 70 и 350 м, разделенных сланцевыми (метаалевролитовыми) пачками мощностью 65 и 55 м (рис. 1).

Внутри конгломератовых пачек роль метаалевролитов сильно снижается с соответствующим увеличением роли самих метаконгломератов и метапесчаников. Так, в верхней, наиболее мощной 350-метровой конгломератовой пачке (инт. 270–916 м) соотношения между литотипами таковы (в %): метаконгломераты – 79, метапесчаники – 16, метаалевролиты – 5, мраморизованные доломиты – 0,6. В нижней конгломератовой пачке соотношения между литотипами следующие: метаконгломераты – 57, метапесчаники – 37, метаалевролиты – 6. Для средней конгломератовой пачки эти соотношения таковы: метаконгломераты – 69, метапесчаники – 30, метаалевролиты – 1,3.

Таким образом, внутри существенно конгломератовых пачек определяющим является элементарный парагенезис метаконгломератов и метапесчаников с полутора-пятикратным преобладанием первых над вторыми. В составе конгломератовых пачек присутствует в небольшом объеме также элементарный парагенезис метаконгломератов и сланцев.

В составе сланцевых пачек переслаивания также можно выделить два элементарных парагенезиса: 1 – переслаивание метаалевролитов, несколько различающихся по зернистости и количеству слюдяного цемента; 2 – то же, но с добавлением прослоев метапесчаников.

Конкретные примеры всех четырех элементарных парагенезов приведены на рис. 2. Очевидно, что все они отражают виды различных фациальных обстановок седиментации, существовавших в период накопления исследуемой толщи пород. Из этих четырех парагенезов доминирующее значение имеют два: парагенез «А» – метаконгломерат + метапесчаник средне-тонкозернистый с большой примесью алевритовых зерен и слюдяного (исходно глинистого) цемента; парагенез «В» – переслаивание метаалевролитов, несколько различных по зернистости и количеству цемента. Так что, в самом общем виде можно предполагать существование двух главных видов фациальных обстановок при формировании исследуемого комплекса отложений. Дальнейшее изучение конкретных свойств пород (гранулометрических, литолого-морфологических, петрохимических и др.) должно быть увязано с этими конкретными парагенезами и направлено на выявление фациальных

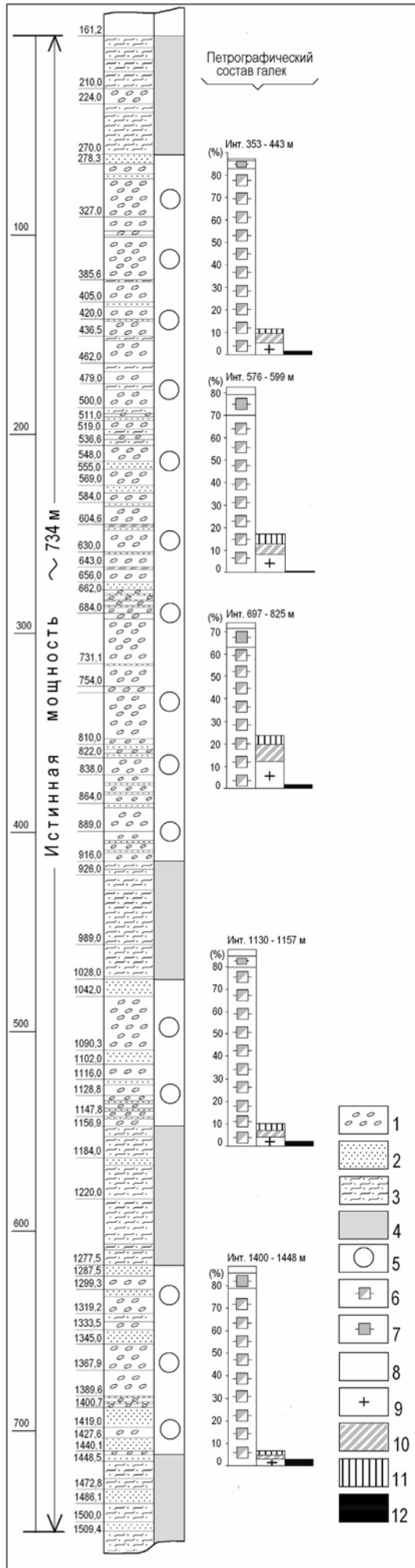


Рис. 1. Сводная колонка конгломератовмещающей толщи глеватской свиты в разрезе Криворожской сверхглубокой скважины (скв. 20500, СГ-8) (по материалам Н.С. Курлова, 1998) с вынесенным петрографическим составом галек конгломератов
 1 — метаконгломераты полимиктовые; 2 — метапесчаники Би-Пл-Би, Кв-Пл-Би, Пл-Кв-Би средне-тонкозернистые с большой примесью алевроитового материала и слюдистого (биотитового) цемента; 3 — метаалевролиты Кв-Пл-Би, Пл-Кв-Би, нередко с гранатом; 4 — смешенно сланцевые пачки переслаивания; 5 — существенно конгломератовые пачки переслаивания; 6-12 — гальки: 6 — кварцитов серых, темно-серых; 7 — кварцитов сахаровидных белых, светло-серых; 8 — кварца; 9 — плагิโอгранитоидов; 10 — карбонат-тремолититов; 11 — мраморов и доломитов; 12 — железистых кварцитов, амфиболитов и др.

критериев отложения каждого из них. Следует отметить, что редкие маломощные прослои доломитов (инт. 604,6–606,4; 643,0–644,0 м) связаны с парагенезом «А», то есть метаконгломерат + метапесчаник.



Рис. 2. Виды породных гранулометрических парагенезов конгломератовмещающей толщи глееватской свиты

А — метаконгломерат + метапесчаник средне-тонкозернистый; Б — метаконгломерат + метаалевролит; В — метаалевролит (с переменным содержанием порфиробластического граната); Г — метаалевролит + метапесчаник средне-тонкозернистый

Ритмичность конгломератовмещающей толщи является главным образом двухкомпонентной (метаконгломерат + метапесчаник, метаконгломерат + метаалевролит, метапесчаник + метаалевролит). Повторяющиеся трехкомпонентные макроритмы, такие как метаконгломерат + метапесчаник + метаалевролит, или метапесчаник + метаалевролит + метапелит, как правило, не характерны (последние свойственны трансгрессивным циклам седиментации платформенных терригенных формаций). В большинстве случаев мощность отдельных ритмов составляет 1–10 м. Изредка в виде ритмичных серий небольшой мощности наблюдаются мелкоритмичные циклы метаконгломерат + метапесчаник с параметрами переслаивания менее метра.

Границы между слоями метаконгломератов и метапесчаников, метаконгломератов и метаалевролитов определяются по достаточно резкому исчезновению галек, однако непосредственные контакты выражены не четко в связи с близостью или идентичностью состава прослоев метапсаммоалевролитов и матрикса метаконгломератов.

Общий анализ слоистости. Анализ макрослоистости выступает на первый план в условиях метаморфизованного докембрия, где мезо-микрослоистость в породах нередко изменена или уничтожена тектоно-метаморфическими процессами. Под макрослоистостью здесь мы понимаем масштаб ритмичности для терригенных пород, измеряемый от первых десятков сантиметров до первых метров и определяемый однородностью конкретных слоев, отличающихся друг от друга составом, гранулометрией и прочими признаками. Макрослоистость дает важную информацию, позволяющую судить о взаимоотношениях членов породных парагенезов, а также сопоставлять между собой различные сложные метаморфизованные породные комплексы.

Статистический анализ мощностей макрослоев для различных литотипов по всей конгломератовмещающей толще показал следующее (рис. 3). Основное количество отдельных слоев *метапесчаников* (50% от всех случаев), формирующих моду, имеют мощности от 0,27 до 2,2 м (медианное значение равно 0,59 м). В остальных случаях преобладают мощности до 5 м. Максимальные значения («выбросы») — до 9 м. Последние состоят,

очевидно, из нескольких слоев, разделенных тонкими прослойками и формируют уже отдельные метапесчаниковые горизонты.

Соответствующим образом, мода мощностей слоев *метаконгломератов* (50% случаев) характеризуется значениями 0,9–4,2 м (медианное значение равно 1,66 м). Реже отмечаются мощности до 9 м. Максимальные значения составляют 30 м; которые характеризуют, очевидно, уже отдельные метаконгломератовые горизонты, состоящие из нескольких слоев.

Слой *метаалевролитов* имеют, главным образом, мощности 0,4–5,4 м (медианное значение равно 2,1 м). Реже встречаются мощности до 13 м. Максимальные значения — 22,4 м.

Таким образом, средние параметры мощностей слоев метапесчаников в 2–3 раза меньше, чем метаконгломератов и метаалевролитов. Показательно, что статистические параметры мощностей макрослоистости метаконгломератов и метаалевролитов весьма близки между собой (рис. 3). Такая схожесть макрослоистости метаконгломератов и метаалевролитов говорит о возможной тесной генетической связи этих чрезвычайно контрастных гранулометрических типов пород. Тем более, что заполнитель метаконгломератов имеет очень близкий состав с самостоятельными (безгалечными) прослоями метаалевролитовых сланцев. Гидродинамический механизм формирования таких парагенезов еще недостаточно ясен. Такие соотношения отличаются от предгорного аллювия, для которого также наблюдаются парагенезы галечных и алевритовых пород, но с присутствием гравелитовой и крупнопсаммитовой составляющей. Здесь же крупнозернистые псаммиты и гравелиты, как правило, отсутствуют. Скорее всего, такие соотношения между галечным и алевритовым материалом могли реализоваться именно в бассейновых условиях при переработке смешанных пролювиально-аллювиальных отложений. Переработка этих осадков в литоральной зоне бассейна привела к фациальному разделению галечного и алевритового материала на синхронные, примерно изомощностные слои.

Мезо- и микрослоистость проявлена в целом слабо. Для метаконгломератов она вообще не характерна. Метапесчаники и метаалевролиты как правило имеют массивные, реже неяснослоистые текстуры. Это составляет их главную текстурную особенность. Четкая мезо-микрослоистость наблюдается редко и главным образом в метапесчаниках. Средние параметры мезослоистости — от первых сантиметров до первых дециметров. В метаалевролитовых сланцах она проявлена цветом (темнее-светлее), изменения которого связаны с содержанием алевритового кварца и темноцветных минералов. Более темные прослои, обогащенные биотитом (исходно более тонкообломочные разности с большим содержанием глинистой фракции) содержат, как правило, в большей степени и новообразованный порфиробластический гранат в количествах до 10–15%. Неконтрастная перемежаемость гранатосодержащих и безгранатовых слоев весьма характерна для метаалевролитовых сланцев. Границы между такими слоями нечеткие. Микрослоистость (первые миллиметры) наблюдается редко.

Косая слоистость, знаки ряби и другие подобные морфологические признаки в породах нами не установлены из-за чрезвычайно монотонной массивной текстуры сланцев и метапесчаников, а также по причине сложного обнаружения таких элементов в керне.

Вещественный состав и литогенетические признаки отложений

Метаконгломераты. по составу обломков относятся к полимиктовым. Характеризуются в большинстве случаев значительной сгруженностью галек (50–80%), хорошей их окатанностью, большой мощностью конгломератовых слоев (1–9 м) и существенно конгломератовых пачек переслаивания (70–350 м), относительным постоянством состава и структурно-текстурных признаков. По размеру галечного материала преобладают среднегалечные (2,5–5 см) разновидности метаконгломератов, хотя нередки и крупногалечные (5–10 см) и мелкогалечные (1–2,5 см). Изредка отмечаются мелкие окатанные валуны.

Петрографический состав галечного материала. По количественным соотношениям и составу обломков весь галечный материал можно разделить на три группы. К первой,

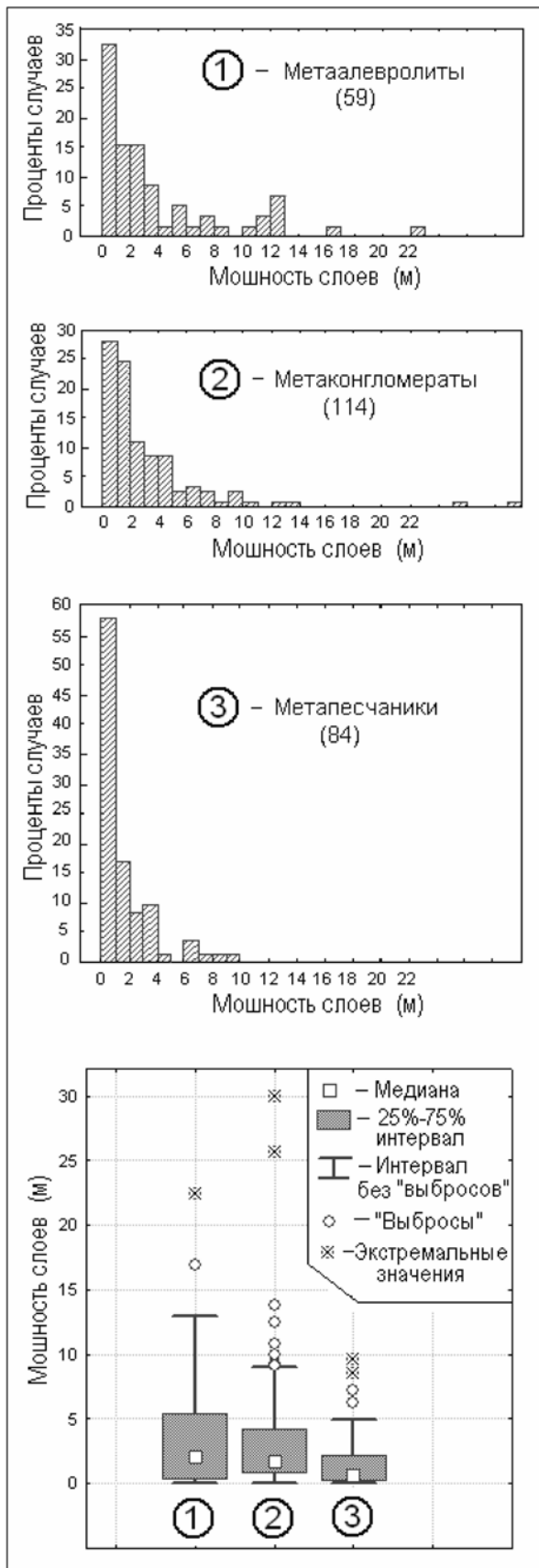


Рис. 3. Статистические параметры мощностей макрослоев конгломератовмещающей толщи глессватской свиты в разрезе Криворожской сверхглубокой скважины
Данные отражают истинные мощности слоев (с учетом угла наклона слоистости в керне). Цифры в скобках — количество слоев в выборках

главенствующей, относятся гальки серых, темно-серых хемогенных кварцитов, белых (светло-серых) сахаровидных кварцитов и жильного кварца. В связи с динамометаморфизмом разделить их порой сложно, однако в целом гальки хемогенных кварцитов доминируют, гальки белых кварцитов резко подчинены, кварцевые — встречаются эпизодически. Совместная доля галек этой группы составляет 75-85%. Значительно меньшую часть (15–25%) составляет вторая группа, к которой относятся гальки, встречающиеся постоянно в количествах около 5–10% каждой разновидности пород — гранитоидов, карбонат-тремолитовых пород и мраморизованных доломитов (кальцит-доломитовых мраморов). И третью группу составляют гальки, встречающиеся эпизодически и в сумме не превышающие 5% — гальки железистых (магнетитовых) кварцитов, амфиболитов, серицит-кварцевых метапесчаников-метагравелитов. Изредка в отдельных маломощных прослоях количество галек железистых кварцитов поднимается до 5%, а галек амфиболитов до 6%.

Соотношения между гальками различного петрографического состава, подсчитанные в различных частях разреза конгломератовмещающей толщи методом последовательных замеров (200 галек в каждой «точке» наблюдения) показаны на рис. 1. Снизу вверх по разрезу конгломератовмещающей толщи эти соотношения испытывают малозначимые колебания, так, что в целом можно считать состав галечного материала достаточно однородным по всей толще. Средний состав обломков (1100 галек) следующий: кварциты серые, светло-серые — 48%; кварциты темно-серые — 26%; кварциты сахаровидные белые, светло-серые, буровато-серые — 6,8%; кварц — 2,9%; плагиогранитоиды — 7,1%; карбонат-тремолититы — 4,5%; доломиты и доломитовые мраморы — 3,5%; амфиболиты (метабазиты) — 1,5%; железистые кварциты — 0,5%; метапесчаники-метагравелиты кварцевые на базальном серицитовом цементе — 0,2%. Крупногалечные метаконгломераты по сравнению с мелкогалечными несколько более разнообразны по петрографическому составу галек и обогащены гальками второй и третьей групп, особенно гранитоидов (до 13%), то есть, доля доминирующих кварцитовых галек в них несколько снижается.

Гальки хемогенных кварцитов играют главную роль в составе метаконгломератов, они неоднородны по цвету и текстурно-структурным признакам. Среди них различаются: 1 — серые однородные, пятнистые, полосчатые; 2 — темно-серые однородные тонкозернистые, пятнистые, полосчатые. Между обоими разновидностями наблюдаются взаимопереходы. В шлифах кварциты имеют мозаичную структуру различной зернистости — от тонкомозаичнозернистой (0,02 мм) до мелко-среднемозаичнозернистой (0,25 мм). Нередки полосчатые разновидности, в которых полосы имеют различную зернистость. Количество других минералов в гальках кварцитов незначительно. Чаще всего это тонкочешуйчатый биотит, реже амфибол (тремолит-актинолит) или хлорит, а также тонкая вкрапленность магнетита согласно элементам полосчатости. В тонкозернистых кварцитах наблюдаются примазки углистого вещества. Нередки чистые монокварцевые мозаичные кварциты. Очевидно, что основная масса кварцитовых галек образовалась за счет размыва хемогенных кварцевых роговиков и кварцито-сланцев нижезалегающих железо-кремнистых формаций криворожской серии.

Гальки сахаровидных кварцитов белых, светло-серых, буровато-серых характеризуются средне-крупномозаичным строением, наличием в ряде случаев псаммовидных текстур и структур. Исходная природа их (кластогенная или хемогенная) не вполне ясна, поскольку структуры, напоминающие бластопсаммитовую, могут быть образованы и в результате бластокатаклаза по хемогенным кварцитам. Вероятно, эти гальки образовались за счет разрушения белых кварцитов гданцевской свиты.

Гальки кварца (серого прозрачного и буроватого) часто разбиты сетью густых нитьевидных трещин с развитием по ним гидроокислов железа.

Гальки гранитоидов относятся к плагиогранитоидному ряду (плагиограниты, плагиогранито-гнейсы, плагиомигматиты, пегматиты); среди них преобладают розовато-серые разновидности, в меньшей мере серые. Калишпат, как правило, отсутствует. Розоватый цвет обусловлен гидроокислами железа.

Гальки карбонат-тремолитовых пород имеют зеленовато-серый цвет, среднезернисто-пятнистую текстуру, обусловленную выделениями светлых карбонатных бластических (до 1–2 мм) зерен в массе нематобластового тремолита.

Гальки белых, серых, зеленовато-серых и темно-серых мраморизованных доломитов и мраморов имеют как тонкозернистую (почти до скрытозернистой) так и мозаично-бластовую (от мелко- до крупномозаичной) структуру. Весьма характерно, что внешние зоны карбонатных галек часто изменены. Центральные части имеют мозаичную структуру; во внешних зонах бластические зерна постепенно мутнеют и становятся тусовыми до скрытозернистых. Вокруг доломитовых галек нередки тремолитовые каймы. По всей вероятности, эти явления связаны с контактовыми метасоматическими явлениями на границах галек и цемента в постседиментационный период. В гальках доломитов часто отмечаются линзы углистого вещества, а также полосовидные скопления алевритового и тонкопсаммитового кварца. В зависимости от количества тонкорассеянного углистого вещества цвет галек меняется от белого до темно-серого. В гальках мраморов (как и в самих мраморах гданцевской свиты) А.М. Снежко обнаружены остатки сине-зеленых водорослей, онколитов, водорослевых колоний [8].

Гальки полосчатых магнетитовых кварцитов часто микроскладчаты. Кроме магнетита и кварца в них отмечаются тонкочешуйчатые биотит и тремолит.

Гальки метабазитов представлены темно-серыми зеленоватыми амфиболитами биотит-плагиоклаз-амфиболового состава.

Гальки зеленовато-серых кварцевых метапесчаников-метагравелитов на базальном серицитовом цементе. Похожие породы встречаются в криворожском разрезе в составе скелеватской свиты, а также в латовской толще. В шлифах гальки обладают отчетливой метапсаммитовой структурой (разнозернистые полуугловатые обломки кварца). Благодаря крупным обломкам прозрачного кварца (до 3 мм) в массе серицита породы напоминают своим внешним видом рассланцованные кератофиры. В работах [24, 25] есть указание на присутствие в гальках метаконгломератов обломков кварцевых порфиров; возможно, за таковые были приняты как раз данные метапесчаники.

Морфометрия галек. Метаконгломераты по всей толще в различной степени разлинзованы. Деформациям подвержены в наибольшей мере гальки мягких пород — амфиболитов, сланцев, карбонат-тремолитовых пород, доломитов, в меньшей степени — кварцитов, в наименьшей — гранитоидов. Часто отмечаются вдавленные друг в друга гальки, а также хвостатые, растащенные, сплюснутые, разлинзованные. В участках интенсивного разлинзования отношение вытянутой и уплощенной осей в гальках кварцитов достигает 17 (рис. 4). Даже гранитные гальки в таких зонах разлинзованы. Исходная форма галек в таких участках не поддается восстановлению. Участки разлинзования чередуются с участками слабой деформированности галек. В последних были проведены морфометрические замеры. К сожалению, объем выборки таких наименее разлинзованных галек невелик — около 250. Но и этого количества достаточно для получения предварительных статистических данных по таким основным характеристикам как степень окатанности и сортировки галечного материала.

При работе с керном, как правило, не удается измерить истинные оси галек (длину, ширину, толщину), поэтому мы использовали лишь видимые максимальный и минимальный диаметры без соотнесения этих размеров к конкретным осям галек.

Для определения степени окатанности при визуальных наблюдениях мы применяли пятибалльную шкалу А.В. Хабакова (1933), по которой гальки в зависимости от степени окатанности соответствуют следующим баллам: 0 — неокатанные остроугольные обломки (щебень); 1 — слабо окатанные, обладающие лишь слегка окатанными углами и ребрами; 2 — умеренно окатанные, со сглаженными ребрами, в очертании которых еще отчетливо заметны прямолинейные отрезки; 3 — хорошо окатанные; 4 — идеально окатанные. Средняя степень окатанности (ОК(ср)) выводилась как арифметическое среднее от баллов всех галек в конкретной выборке.

Форма галек тесно связана с их петрографическим составом. Так, гранитная галька почти всегда изометрична (первая и третья квартили отношения диаметров $d(\max)/d(\min)$ равны соответственно 1,2 и 1,7; мода — 1,2; медиана — 1,4). Галька кварцитов — уплощенная (первая и третья квартили отношения $d(\max)/d(\min)$ равны 1,5 и 2,5; мода — 1,5; медиана — 1,75). Очень интересно то, что несмотря на различия в удлинении гранитных

и кварцитовых галек, степень окатанности их практически одинакова (рис. 5-а) — преобладают умеренно и хорошо окатанные (2–3 баллы — 77–79%) со значительной долей идеально окатанных¹ (4 балл — 11–17%) и незначительным количеством слабо окатанных (1 балл — 3,4–5,6%). Средняя степень окатанности гранитоидных и кварцитовых галек равна, соответственно 2,68 и 2,43. Этот факт (практически одинаковая степень окатанности гранитоидных и кварцитовых галек) свидетельствует в пользу волноприбойного их происхождения. Поскольку в случае аллювиального генезиса эти обломки, имея разноудаленные от области седиментации источники сноса, имели бы и различную степень окатанности. При волноприбойном генезисе обломки пород, независимо от состава и удаленности источников сноса, имея при этом близкие величины твердости и способности к истиранию, приобретают и аналогичную степень окатанности.

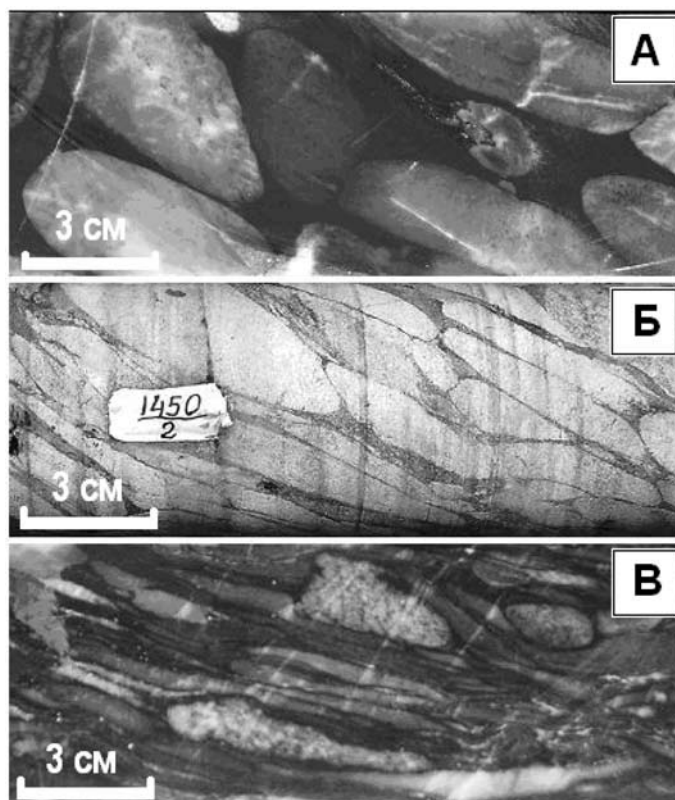


Рис. 4. Различная степень динамо-метаморфического разлинзования галек глееватских метаконгломератов. *А* — почти неразлинзованные, *Б* — умеренно разлинзованные, *В* — интенсивно разлинзованные

Хорошо проявлена зависимость степени окатанности галек гранитоидов и кварцитов от их размеров (рис. 5–б). Наиболее хорошо окатаны средние и крупные обломки (ОК(ср) = 2,76). Мелкие обломки окатаны несколько хуже (ОК(ср) = 2,21).

Гальки амфиболовых и карбонатных пород почти всегда ксеноморфны, раздавлены и линзовидны, вследствие чего не удастся установить их исходную форму. В редких случаях отмечаются слабдеформированные полуугловатые, умеренно и хорошо окатанные гальки этих пород.

Медианный размер галек в исследованных неразлинзованных интервалах изменяется в пределах 21,3–32,5 мм (использовался усредненный размер, равный сумме минимального и максимального диаметров, деленной на два). Значения нижней и верхней

¹Как показано Л.И. Четвериковым [27, стр. 84], «в геометрии образования формы гальки главную роль играет геометрия типа анизотропии физического свойства — способности породы к ее истиранию». Поэтому идеально окатанные гальки гранитов имеют изометричную форму, близкую к шаровидной, а идеально окатанные гальки кварцитов в той или иной мере уплощены.

квартилей размера галек колеблются, соответственно 14,0–21,5 и 27,5–42,5 мм. Стандартное отклонение и эксцесс, являясь мерой сортированности галек, изменяются соответственно от 9,2 до 14,6 мм и от -0,74 до +2,1. Коэффициент сортировки по Траску соответствует значениям от 1,35 до 1,52, что характеризует высокую степень отсортированности галечного материала.

Сгруженность галек в целом высокая (50–85%), однако часто гальки не соприкасаются друг с другом; наблюдаются также отдельные хорошо окатанные «плавающие» гальки в массе средне-мелкопсаммит-алевритового заполнителя (рис. 6-а).

Ориентировка галек проявлена отчетливо в слабобразлинзованных участках по удлинению кварцитовых галек, имеющих черепицевидную укладку. Наложенное динамометаморфическое разлинзование затрудняет различение исходной ориентировки галек. Последняя особенно хорошо наблюдается на контактах галечных и песчаных слоев, когда цепочка не соприкасающихся между собой галек, залегающих на слое метапесчаника, имеет субпараллельную черепицевидную ориентировку наподобие «домино».

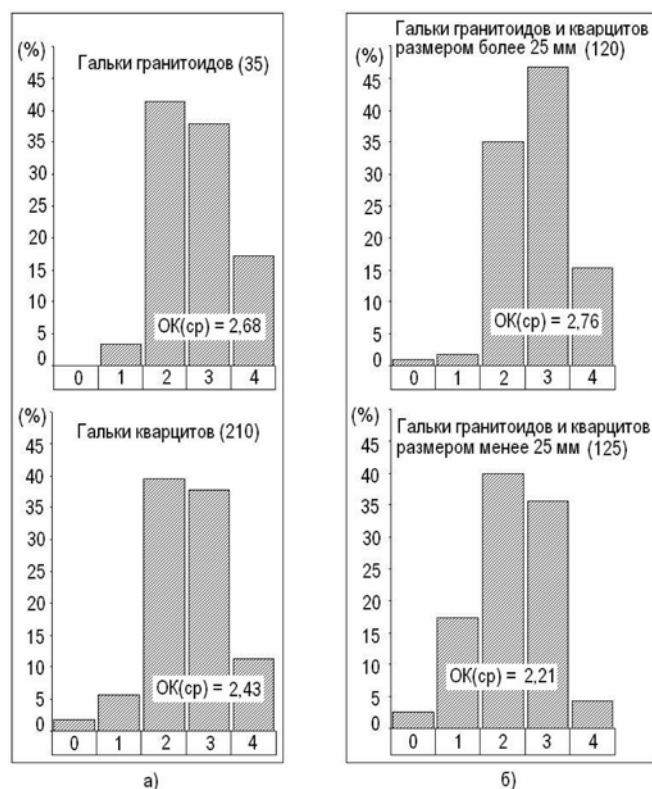


Рис. 5. Гистограммы степени окатанности галечного материала а) всех размеров включительно; б) различного размера. 0, 1, 2, 3, 4 — баллы окатанности по А.В. Хабакову. В скобках — количество галек в выборке. $OK(ср)$ — средняя степень окатанности

Заполнитель (матрикс) метаконгломератов представлен разнозернистым, преимущественно средне-тонкозернистым метапесчаником с большой примесью алевритовых зерен и слюдистого (исходно глинистого) цемента (рис. 6-б). Доминирует обычно мелко-тонкопсаммитовая фракция (0,25–0,05 мм), которая составляет около 60%. Ей подчинена алевропелитовая фракция (30–35%) (рис. 7-г). Средне- и крупнопсаммитовая фракции содержатся в пределах, соответственно: 2–8% и 0–5% и в сумме не превышают 10%.

Порода именуется песчаником, если количество песчаных фракций в ней составляет более 60% [21]. В заполнителе глееватских метаконгломератов песчаная фракция часто содержится в количествах, близких к этой величине, а иногда не превышает её. В этих случаях заполнитель нельзя именовать в строгом смысле метапесчаником. Это смешанная метаморфизованная глинисто-алеврито-псаммитовая порода при доминировании в ней мелко-тонкопсаммитовой фракции.

Минеральный состав заполнителя биотит-плагиоклаз-кварцевый, биотит-кварц-плагиоклазовый, кварц-плагиоклаз-биотитовый, плагиоклаз-кварц-биотитовый с небольшим переменным количеством актинолита (0–10%) и карбоната (0–10%).

Песчаные обломки в заполнителе метаконгломератов представлены главным образом зернами кварца, мозаичного кварцита, такого же, что слагает кварцитовые гальки, а также зернами мутного пелитизированного плагиоклаза. Плагиоклаз представлен олигоклазом, часто полисинтетически сдвойникованным. Соотношение плагиоклазовых и кварцитовых (кварцевых) обломков примерно равное с перевесом в ту или другую сторону. Встречаются также псаммитовые зерна амфиболовых и других сланцев, которые сливаются со слюдястым цементом и трудно диагностируются. Заполнитель так же, как и галечный материал, подвержен динамо-метаморфическим изменениям, часто интенсивно разлинзован. В слаборазлинзованных участках форма песчаных обломков угловатая, полуугловатая, полуокатанная. Обломки плагиоклазов часто имеют таблитчатую форму. Темноцветные минералы представлены главным образом зеленоватым и бурым биотитом (15–35%), нередко хлоритизированным, а в обогащенных карбонатом разностях — актинолит-тремолитом. Заполнитель часто содержит рассеянную вкрапленность идиоморфных зерен магнетита (до 5%) размером 0,03–0,1 мм. По минеральному составу заполнитель можно именовать метаграуваккой или полимиктовым метапсаммо-алевритом.

В заполнителе метаконгломератов, а также во вмещающих метапесчаниках установлены реликты растительных тканей и тонкорассеянное углистое вещество [12, 30], что может косвенно подтверждать бассейновую седиментацию конгломератов и вмещающих их отложений.

Прослой метапесчаников (без галек) среди метаконгломератов почти не отличаются от заполнителя близлежащих метаконгломератовых слоев, как по минеральному, так и по гранулометрическому составу, что можно рассматривать как признак близких условий осадконакопления конгломератов и песчаников. Метапесчаники обладают массивной, редко неяснотонкослоистой текстурой, средне-тонкопсаммит-алевритовым гранулометрическим составом. Так же, как и в матриксе метаконгломератов, в них доминирует мелко-тонкопсаммитовая фракция (0,25–0,05 мм) (рис. 7-в).

Крупнопсаммитовая фракция обычно отсутствует или содержится в очень незначительном количестве. Минеральный состав метапесчаников аналогичен составу заполнителя метаконгломератов. Кроме главных минералов — биотита, кварца и плагиоклаза, соотношения между которыми варьируют (но чаще примерно равные, с некоторым преобладанием кварца), породы содержат примесь карбоната, актинолита, роговой обманки, редко граната. В очень редких случаях отмечены единичные обломочные зерна решетчатого микролина размером до 0,3 мм. Биотит часто хлоритизирован. Иногда темноцветный минерал полностью представлен актинолитом или роговой обманкой. В неяснотонкослоистых разностях метапесчаников (и метаалевролитовых сланцев) нередко отмечается тонкое чередование слоев, обогащенных и обедненных карбонатом и актинолитом. Содержание карбоната в цементе метапесчаников поднимается иногда до 25%, но в основном находится в пределах 0–2%. Отдельные слои метапесчаников (и метаалевролитовых сланцев) содержат рассеянную тонкую вкрапленность магнетита в количестве до 5–7%.

Прослой метаалевролитовых сланцев среди метаконгломератов отличаются от метапесчаников лишь несколько более тонкозернистыми структурами. В них снижена роль мелко-тонкопсаммитовой фракции (35%) и доминирует алевро-пелитовая (65%) (рис. 7-б).

Метаалевролитовые сланцы существенно сланцевых пачек переслаивания характеризуются наиболее тонким гранулометрическим составом (рис. 7-а). В них обычно доминируют крупноалевролитовые зерна (0,05–0,01 мм) кварца и плагиоклаза. Мелкопсаммитовая фракция отсутствует, а тонкопсаммитовая содержится в количестве 10–35%, в среднем 25%. Слюдистый цемент, представленный главным образом биотитом, составляет 20–35%. В метаалевролитах часто присутствует порфиробластический гранат до 10–15%, особенно в разностях, обогащенных биотитом. Сланцы иногда содержат также в небольших количествах порфиробластический ставролит (до 5%).

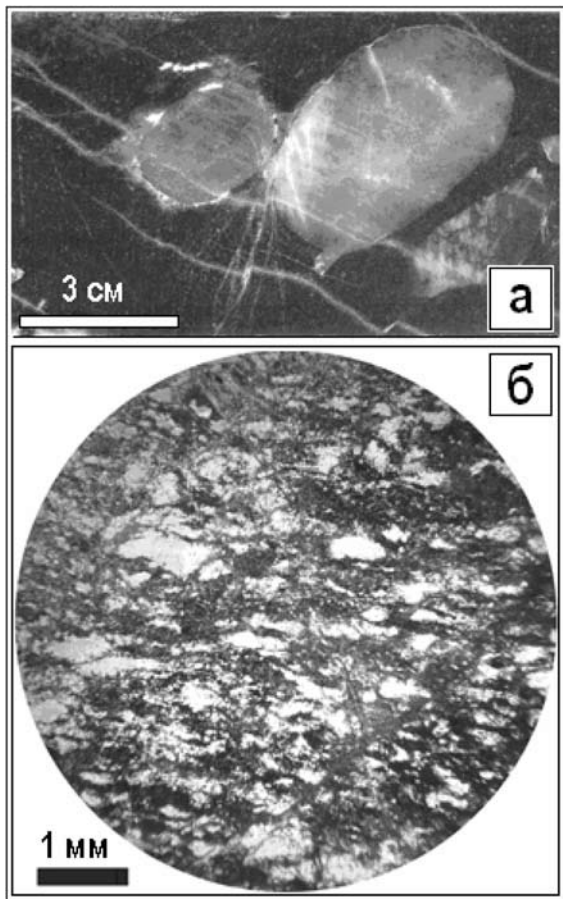


Рис. 6. «Плавающие» хорошо окатанные гальки кварцита в массе средне-мелкопсаммит-алевритового заполнителя (а), метапсаммитовая структура заполнителя (б)

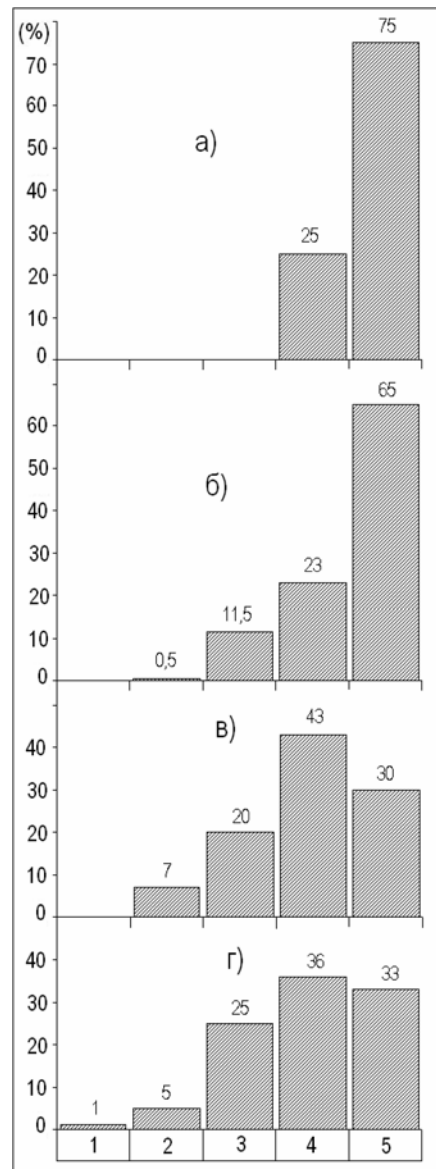


Рис. 7. Средний гранулометрический состав (по подсчетам в шлифах) метапсаммоалевритов конгломератовмещающей толщи глееватской свиты

а) метаалевролиты сланцевых пачек (6 шлифов из разных частей разреза); б) прослой сланцев внутри конгломератовых пачек (8 шлифов из разных прослоев); в) прослой безгалечных метапесчаников внутри конгломератовых пачек (8 шлифов из разных прослоев); г) метапсаммитовый заполнитель (матрикс) метаконгломератов (10 шлифов из разных частей разреза). Гранулометрические фракции: 1 — крупнопсаммитовая (1–0,5 мм); 2 — среднепсаммитовая (0,5–0,25 мм); 3 — мелкопсаммитовая (0,25–0,1 мм); 4 — тонкопсаммитовая (0,1–0,05 мм); 5 — алевропелитовая (<0,05 мм)

Таким образом, вещественный и гранулометрический состав заполнителя метаконгломератов, а также самостоятельных безгалечных слоев метапесчаников и метаалевролитовых сланцев достаточно близок. Во всех метапсаммитах (включая матрикс метаконгломератов) доминирует мелко-тонкопсаммитовая размерность зерен, что наряду с массивными текстурами свидетельствует о единстве происхождения из бассейновой (водно-волновой) среды.

Хорошим диагностическим признаком бассейновых условий накопления псаммоалевритов глееватской свиты (в том числе прослоев псаммоалевритов среди конгломератов) являются также концентрации в них исходно тонкообломочных железистых минералов, превращенных при метаморфизме в тонкую рассеянную вкрапленность идиоморфных зерен магнетита. Содержания магнетита в псаммоалевритах достигают 5–7%. Мощности таких магнетитсодержащих пластов в разрезе сверхглубокой скважины составляют до первых десятков метров. Они четко фиксируются на каротажных диаграммах магнитной восприимчивости, чередуясь с немагнитными пластами точно такого же гранулометрического и петрографического состава, но без магнетита. Границы магнитных и немагнитных пластов резкие, четкие. Наблюдается зависимость количества магнетита и размеров его зерен от общего гранулометрического состава вмещающих отложений. Магнетитсодержащими являются, как правило, метапсаммиты мелко-тонкозернистые. В метаалевритах, особенно в их тонких разновидностях (сланцах плагиоклаз-кварц-биотитовых с гранатом) количество магнетита резко снижается до 1–1,5%. В метаморфизованных тонкопсаммитовых осадках с преобладающим размером обломочных зерен 0,06–0,08 мм размеры зерен магнетита составляют 0,02–0,05 мм. В более крупнозернистых отложениях (в мелкозернистых метапсаммитах) размеры зерен магнетита возрастают до 0,06–0,18 мм. Такая связь однозначно свидетельствует об исходно россыпной природе концентраций магнетита. В Анновском районе Кривбасса (неподалеку от места расположения сверхглубокой скважины) в пределах распространения монотонной толщи микрогнейсов глееватской свиты магнитной съемкой установлена так называемая Центральная-Анновская магнитная аномалия, протягивающаяся с юга на север на 12 км и обусловленная серией пластов (2–3) по 30–80 м точно таких же магнетитсодержащих метапсаммоалевритов, разделенных немагнитными пластами и в сумме составляющими горизонт мощностью около 260 м. Выдержанность горизонта на таком значительном расстоянии и его мощность свидетельствуют о бассейновом способе седиментации (литоральные россыпи), а также о периодах активного поступления в бассейн частиц железистых минералов. Важно отметить, что в разрезе сверхглубокой скважины прослой магнетитсодержащих магнитоактивных метапсаммитов встречаются нередко внутри самих метаконгломератов.

Петрохимические признаки. Основной характеристикой петрохимической изменчивости терригенных пород является, как известно, соотношение Al_2O_3 и SiO_2 . Поэтому показательна дифференциация всех метапсаммоалевритов глееватской свиты (выборка 69 анализов по скв. 20500 и СГ-8) на двухкомпонентной диаграмме по этим компонентам (рис. 8-а). Сразу обращает внимание то, что фигуративные точки формируют сгущения в виде отдельных роев, отвечающих, очевидно, различным литологическим разновидностям пород.

Намечается два основных роя точек. Первый связан преимущественно с метапесчаниками, второй — преимущественно с метаалевролитовыми сланцами. Дискретность этих роев хорошо проявляется на гистограммах распределения значений SiO_2 , Al_2O_3 , имеющих бимодальный характер. Эта бимодальность является следствием гранулометрической дискретности псаммоалевритовых парагенезов глееватской свиты (с одной стороны — мелко-тонкозернистые псаммиты, с другой — алевролиты), которая связана с двумя близкими фаціальными гидродинамическими обстановками в период их формирования.

Параметры указанных роев по алюминию и кремнию таковы (%): 1 (преимущественно метапесчаники) — $Al_2O_3 = 6–12$, $SiO_2 = 65–75$; 2 (преимущественно метаалевролитовые сланцы) — $Al_2O_3 = 12–18$, $SiO_2 = 54–66$. Отмеченная бимодальность хорошо

проявляется также по содержанию общего железа, магния и титана, которые положительно коррелируются между собой и с алюминием (метаалевролиты обогащены этими элементами по сравнению с метапесчаниками вследствие большего содержания в них железо-магнезиальных слюд, в первую очередь биотита). Калий, натрий и кальций одномодальны. Факторный и кластерный анализы также показывают четкое разделение выборки псаммо-алевритов на вышеуказанные две группы (кластеры). Таким образом, петрохимически среди псаммо-алевритов устанавливаются два наиболее значимых литолого-петрохимических типа пород, отражающих различия в фациальных условиях накопления. Средние составы этих литотипов (кластеров) следующие (%): кластер-1 (24 пробы) — преимущественно метапесчаники мелко-тонкозернистые (включая заполнитель метаконгломератов) — $\text{SiO}_2 = 70,7$; $\text{TiO}_2 = 0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,45$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,00$; $\text{FeO} = 5,36$; $\text{MnO} = 0,048$; $\text{MgO} = 2,43$; $\text{CaO} = 2,02$; $\text{Na}_2\text{O} = 1,69$; $\text{K}_2\text{O} = 1,93$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,062$; $\text{SO}_3 = 0,213$; $\text{CO}_2 = 0,36$; Ппп = 3,12; кластер-2 (45 проб) — преимущественно метаалевролиты — $\text{SiO}_2 = 58,39$; $\text{TiO}_2 = 0,50$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,97$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,42$; $\text{FeO} = 6,00$; $\text{MnO} = 0,101$; $\text{MgO} = 4,53$; $\text{CaO} = 2,29$; $\text{Na}_2\text{O} = 1,83$; $\text{K}_2\text{O} = 3,27$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,088$; $\text{SO}_3 = 0,34$; $\text{CO}_2 = 0,22$; Ппп = 3,80.

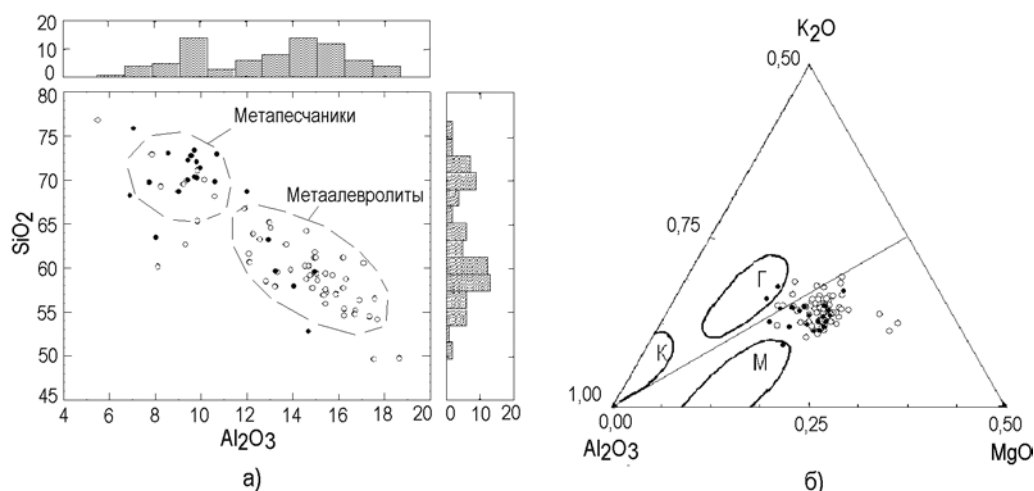


Рис. 8. Расположение фигуративных точек состава метапесчаников (закрашены) и метаалевролитов (не закрашены) глееватской свиты на диаграммах: а) Al_2O_3 - SiO_2 ; б) Al_2O_3 - K_2O - MgO (поля глин: каолинитовых (К), гидрослюдистых (Г), монтмориллонитовых (М) — по В.К. Головёнку [1])

Важно отметить, что в выборке отсутствуют, с одной стороны, породы с высокими значениями алюмокремниевого модуля ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), характерные для застойных мелководных и континентальных глинистых осадков. С другой стороны, отсутствуют высококремниевые ($\text{SiO}_2 > 75\%$) отложения, характерные для аллювиальных и других песков, смытых от глинистой фракции.

Для общей оценки химической зрелости глинистой составляющей пород можно использовать диаграмму Al_2O_3 - K_2O - MgO В.К. Головенка [1] по разделению основных минеральных типов глин (рис. 8-б). Большинство проб метаалевролитов образует кучный рой между полем гидрослюдистых глин (Г) и полем монтмориллонитовых глин (М) со смещением ниже линии раздела $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}=1$ в сторону магниевой вершины треугольника, то есть ближе к полю монтмориллонитовых глин. Это может свидетельствовать в целом о незрелом составе исходно глинистой составляющей пород, которая могла иметь существенно монтмориллонитовый состав. Если вынести на эту же диаграмму точки состава метапесчаников, то они образуют почти недискриминируемый рой вместе с метаалевролитами. Это свидетельствует о близости состава исходно глинистой компоненты, как в метапесчаниках, так и в метаалевролитах.

По петрохимической систематике А.Н. Неёлова [13] породы относятся к граувакковым песчаникам и алевролитам (группы III-б и IV-б). На диаграмме А.А. Предовского [20] фигуративные точки пород также попадают преимущественно в область

граувакк. При этом метаалевролиты располагаются в приграничной зоне граувакк, мелановакк и глин смешанного состава (монтмориллонит, клинохлор-пеннин, вермикулит-пальгорскит, шамозит).

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о незрелом граувакковом составе псаммитовых и алевритовых пород конгломератов вмещающей толщи глееватской свиты. Исходно глинистая составляющая, близкая в метапесчаниках и метаалевролитах, также характеризовалась незрелым составом, соответствующим группе железисто-магнезиальных глин и хлоритов. Различаются между собой метапсаммиты и метаалевриты главным образом по степени гранулометрической дифференциации (параметру Al_2O_3/SiO_2). Химическая (минералогическая) зрелость метапсаммитов и метаалевритов очень близка.

В палеофациальном аспекте бассейновый способ осаждения метаалевролитов сомнений не вызывает. Что касается метапесчаников (в том числе псаммитового матрикса метаконгломератов), то петрохимические данные скорее свидетельствуют также об их бассейновой седиментации — отсутствие высококремниевых разностей; повышенные содержания кальция и магния, общность состава по щелочным и щелочно-земельным элементам с бассейновыми метаалевролитами. Если пытаться найти петрохимическое сходство метапесчаников с аллювиальными отложениями, то можно обнаружить определенную близость химического состава данных метапесчаников с мелко-тонкозернистыми псаммитами дэльт равнинных рек засушливых или холодных областей (с низкой интенсивностью химического выветривания), однако парагенезис с метаконгломератами такую фациальную ситуацию исключает.

Примеры комплексов, сходных с глееватскими метаконгломератами. Глееватские конгломераты во многих чертах схожи с полимиктовыми метаконгломератами льявозерской и вороньетундровской свит Кольского полуострова (нижний протерозой), также отлагавшихся в прибрежных условиях [11]. Последние более метаморфизованы (в эпидот-амфиболитовой фации). Для них характерно, также как и для глееватских метаконгломератов, переслаивание гранулометрически контрастных литотипов. Ярко эта слоистость выражена в вороньетундровских метаконгломератах в районе Поросозера, где пласты валунных метаконгломератов переслаиваются с тонкослоистыми безгалечными биотитовыми гнейсами. Переходы от метаконгломератов к вмещающим гнейсам четкие, но не резкие, ибо по составу гнейсы и цементирующий материал метаконгломератов одинаковы. Внутри свиты метаконгломераты залегают на нескольких стратиграфических уровнях и, исходя из состава и особенностей залегания, отнесены к внутриформационному типу.

Из неметаморфизованных комплексов очень схожи с глееватской толщей плиоценовые конгломераты Прикаспия Азербайджана, которые также определены как прибрежно-морские [22]. В числе признаков, определяющих их прибрежно-морское происхождение указываются следующие: 1) линейно-вытянутое распространение конгломератов вдоль побережья Каспийского моря и замещение их глинами в направлении к акватории; 2) отсутствие слоистости в конгломератах, их однородный состав; 3) отсутствие косой слоистости, межформационных размывов, линз и прослоев глин и песчаников, столь характерных для речных образований; 4) постоянство гранулометрического (песчано-алевритового) и минералогического состав цемента конгломератов.

Подобные глееватской свите гранулометрические парагенезы отмечены на дне оз. Байкал [31]. У его берегов до глубины 10 м развиты прибрежные волноприбойные галечники и, главным образом, тонкозернистые пески и алевриты (медиана от 0,13 до 0,07 мм, коэффициент сортировки по Траску около 2,5). Глубже размеры песчаных зерен снижаются до 0,1 мм, а содержание их уменьшается до 2–4%. Отдаленные от берегов пелитовые осадки представлены серо-зелеными алевритистыми илами (медиана 0,025–0,01 мм).

Вся толща глееватской свиты, для которой характерен парагенез полевошпат-кварц-биотитовых метаалевролитов и метапесчаников с метаконгломератами и линзами доломитов очень сходна с тетеревской серией УЩ. Последняя представляет собой, по видимому, стратиграфический аналог глееватской свиты (серии) на северо-западе УЩ.

Заключение и выводы. Наиболее характерными особенностями глееватских метаконгломератов и вмещающих пород являются: 1) большая общая мощность конгломератоносной толщи (700–1800 м) и существенно конгломератовых пачек переслаивания (70–350 м); 2) преобладающая роль метаконгломератов (более 50%) по отношению к другим ассоциирующим литотипам внутри конгломератовых пачек; 3) повторяемость конгломератовых пачек на нескольких стратиграфических уровнях и перемежаемость их с алевро-сланцевыми пачками; 4) полимиктовый состав метаконгломератов; 5) присутствие среди галечного материала обломков доломитов и других пород, залегающих в составе нижележащих отложений гданцевской свиты; 6) относительное постоянство петрографического состава галек и заполнителя по всему разрезу; 7) в целом высокая сгруженность, хорошая окатанность и сортировка галечных обломков; одинаковая степень окатанности гранитоидных и кварцитовых галек, имеющих разноудаленные источники сноса; 8) контрастность гранулометрического парагенеза галечных обломков и мелкопсаммит-алевритового заполнителя (матрикса) метаконгломератов; 9) близость состава и структурно-текстурных характеристик заполнителя метаконгломератов, самостоятельных (безгалечных) прослоев и пачек метапсаммо-алевритов, их незрелый граувакковый состав; 10) монотонные массивные текстуры метапсаммо-алевритов; 11) отсутствие крупнопсаммитовых и гравийных отложений в ассоциации с метаконгломератами; 12) присутствие маломощных редких прослоев доломитов внутри метаконгломератов, а также повышенные содержания кальция и магния во вмещающих метапсаммо-алевритах; 13) остатки растительных тканей и тонкорассеянное углистое вещество в цементе метаконгломератов; 14) наличие терригенных бассейновых концентраций магнетита (литоральные россыпи), связанных с метапсаммо-алевритами.

Все эти важные литологические признаки в совокупности позволяют считать все литологические типы пород глееватской свиты бассейновыми образованиями, а собственно метаконгломераты относить к волновому прибрежно-бассейновому типу. Различия в фациальных обстановках выражаются лишь в степени удаления от береговой линии бассейна. Конгломераты и псаммиты накапливались в узкой прибрежной зоне, ширина которой оценивается до первых сотен метров. Далее вглубь бассейна отлагались существенно алевритовые осадки. Бассейн седиментации имел, по-видимому, замкнутый характер и относительно небольшие размеры, что не способствовало дифференциации песчано-алевро-глинистых осадков на чисто песчаные и тонкопелитовые. Береговая суша представляла собой непосредственно прилегающий к бассейну хребет, с которого сносился быстрыми небольшими горными реками и ручьями грубообломочный материал, сгружаемый и перерабатываемый в прибрежной зоне смежного прогиба.

В формационном отношении использование терминов «молассовые, молассоидные» в применении к глееватским метаконгломератам, по нашему мнению, не вполне корректно в связи с их прибрежно-бассейновым генезисом. Маловероятным, на наш взгляд, является также предположение о наличии двух мощных конусов выноса (аллювиально-пролювиальных шлейфов), проявленных в разрезе глееватской свиты [12, 17–18].

Прибрежно-бассейновые конгломераты в целом малорудоносными мало перспективны на обнаружение аутигенных россыпных концентраций полезных ископаемых, в частности золота, поскольку относятся не к потоковому типу, а к волновому. Основные перспективы металлоносности глееватских конгломератов могут быть связаны, по всей вероятности, с наложенной минерализацией в тектоно-метасоматических зонах.

Магнезиально-углекислотный (хлорит-карбонатный) метасоматоз интенсивно проявился в глееватских метаконгломератах и сопутствующих им породах – метапесчаниках, метаалевролитах и сланцах. Физической основой для метасоматоза послужили крупноблочный катаклиз и интенсивная трещиноватость, которые обусловили высокую (7–10 %) пористость для проникновения главных флюидов — CO_2 , H_2O , HCO_3 , Cl , F , что нашло отражение в составе метасоматических и жильных образований.

Магнезиально-углекислотный (хлорит-карбонатный) метасоматоз вещественно выразился главным образом широким развитием тонких прожилков и межжильной тонкой (почти пылевидной) метасоматической вкрапленности, вплоть до образования

почти мономинеральных агрегатов, сложенных карбонатами (кальцитом, доломитом, анкеритом и брейнеритом) и хлоритом. Часто этот процесс проявлен настолько интенсивно, что 50–70% объема исходной породы приходится на хлорит-карбонатную массу. Карбонатами в ассоциации с хлоритом замещаются плагиоклаз, биотит, актинолит, гранат — минералы, являющиеся главными в составе наполнителя метаконгломератов, метапесчаников, метаалевролитов и сланцев. Завершается этот тип метасоматоза мозаичным тонкозернистым окварцеванием.

В зонах развития магнезиально-углекислотного метасоматоза в СГ-8 до гл. 1700–2000 м карбонаты представлены кальцитом и доломитом, глубже к этим двум минералам присоединяются анкерит и брейнерит.

В хлорит-карбонатных, кварц-хлорит-карбонатных прожилках и межжилльных тонкоагрегатных метасоматических скоплениях аналогичного состава встречаются пирит, пирротин, халькопирит и арсенопирит; реже — касситерит, галенит, сфалерит, молибденит и шеелит; очень редко — самородное золото (СГ-8, обр. 7248, гл.1437,6 м, ВСЕ-ГЕИ, Сулова С.Н., 1987). Указанные рудные минералы, особенно сульфиды, заметны макроскопически, но большей частью были отмечены количественным минералогическим анализом в керне и шламе, особенно в последнем. Шеелит отчетливо люминесцирует в зеленоватых и желтовато-зеленых тонах.

В разрезе СГ-8 с магнезиально-углекислотным метасоматозом генетически связан ряд проявлений, пунктов повышенной минерализации и высококонтрастных геохимических аномалий вольфрама, молибдена, мышьяка.

Проявления. Вольфрам. Интервал 677,5–688,5 м; локализуется в глееватских метаконгломератах, сильно катаклазированных; цемент (наполнитель) интенсивно хлоритизирован и карбонатизирован с новообразованиями шеелита, содержание вольфрама колеблется в пределах 0,2–0,25%;

Мышьяк. Интервал 1371,8–1377,0 м. Вмещающие породы — метаконгломераты, переслаивающиеся с плагиоклаз-кварцевыми метапесчаниками. Породы трещиноватые, с наложенными хлоритом и карбонатом. Рудные минералы представлены арсенопиритом в ассоциации с пиритом и пирротинном, редкие зерна галенита и сфалерита. Содержание мышьяка — 0,32%.

Пункты повышенной минерализации. Вольфрам, молибден. Интервал 710,6–726,6 м. Метаконгломераты глееватской свиты блочно раздробленные, сильно трещиноватые с наложенным хлоритом и карбонатом. В ассоциации с ними отмечаются пирит, арсенопирит, шеелит, галенит, сфалерит и молибденит. Содержание вольфрама — 0,15%, молибдена — 0,017%;

Молибден. Интервал 892,7–904,6 м. В деформированных метаконгломератах очень густая сеть хлорит-карбонатных прожилков и пропитанные карбонатом межпрожилковые участки с мелкими (до 0,08–0,1 мм) чешуйками молибденита и вкрапленностью пирита и арсенопирита. Содержание молибдена — 0,015–0,05%.

Кроме того, по всему интервалу развития магнезиально-углекислотного метасоматоза по СГ-8 выделена целая цепь высококонтрастных геохимических аномалий вольфрама, мышьяка и молибдена.

1. Головенко В.К. Высокоглиноземистые формации докембрия. — Л., 1977. — 268 с.
2. Державна геологічна карта України. Масштаб 1:200 000. Аркуші: М-36-XXXIV (Жовті Води), L-36-IV (Кривий Ріг) / Укладачі: В.В. Захаров, А.В. Мартинюк, Ю.М. Токар. — К.: Геоінформ, 2002. — 101 с.
3. Доброхотов М.Н. Объяснительная записка к геологической карте восточной части Украинского щита (территория Большого Кривого Рога) и зоны сочленения щита с Донбассом масштаба 1:200000. — Киев, 1973. — 154 с.
4. Доброхотов М.Н., Куделя В.А. Геологическое строение ядра Криворожского синклиория // Геол. рудн. местор. — 1968. — № 5. — С.15–27.
5. Ищенко А.А., Яценко Г.М., Паранько И.С. О новых находках органических остатков в глееватской свите криворожской серии Украинского щита // Палеонт. сб. — 1988. — № 25. — С.62–70.
6. Каляев Г.И. Нижньопротерозойські лагунна та моласова формації Криворізького басейну // Геол. журн. — 1962. — Т.22, вип.5. — С.19–34.
7. Каляев Г.И. Тектоника докембрия Украинской железорудной провинции. — Киев, 1965. — 190 с.
8. Каляев Г.И., Снежко А.М. Новые данные по стратиграфическому положению криворожской серии. // Геол. журн. — 1973. — Т. 33. — № 6. — С. 16–27.

9. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / К. Ю. Єсипчук, О. Б. Бобров, Л. М. Степанюк та ін. — Київ: УкрДГРІ, 2004. — 30 с.
10. Курлов Н.С., Касабов В.В., Мечников Ю.П. и др. Основные результаты бурения Криворожской сверхглубокой скважины // Сов. геология. — 1991. — № 8. — С. 69–80.
11. Лунева О.И. Докембрийские конгломераты Кольского полуострова. — М.: Наука, 1977. — 223 с.
12. Михницкая Т.П. Метаосадочные породы грабен-синклиналей Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1993. — 110 с.
13. Неелов А.Н. Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород. — Л.: Наука, 1980. — 100 с.
14. Никольский А.П. Стратиграфические комплексы докембрия Юго-Западной части Русской платформы и задачи их картирования в условиях зоны ультраметаморфизма // Проблемы осадочной геологии докембрия. — Вып.2. — М: Недра, 1967. — С. 32–46.
15. Никольский А.П., Ефимов А.Н. Геолого-металлогенический очерк восточной части Украинского щита // Тр. ВСЕГЕИ, Нов. Сер., 1960. — Т. 37. — 162 с.
16. Паранько И.С., Михницкая Т.П. Этапы геологического развития и стратиграфия Криворожской структуры. — Киев, 1991. — 51 с. (Препринт АН Украины, Ин-т геологических наук).
17. Паранько И.С., Рябенко В.А. Конгломераты в формациях Украинского щита. — Киев, 1990. — 55 с. (Препринт АН УССР, Ин-т геологических наук).
18. Паранько И.С., Яценко Г.М. Метаконгломератовая и метапесчаниково-сланцевая формации верхней части разреза Криворожской структуры (глеватская свита). Статья 2. Особенности происхождения формаций // Геол. журн. — 1990. — № 5. — С. 124–130.
19. Попов В.И., Запрометов В.Ю. Генетическое учение о геологических формациях. — М.: Недра, 1985. — 457 с.
20. Предовский А.А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. — Л.: Наука, 1980. — 153 с.
21. Рухин Л.Б. Основы литологии. Учение об осадочных породах. — Л, 1969. — 704 с.
22. Саркисян С.Г., Климова Л.Т. Ориентировка галек и методы их изучения для палеогеографических построений. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 166 с.
23. Стратиграфические разрезы докембрия Украинского щита / Щербак И.П., Єсипчук К.Е., Берзенин Б.З. и др. — Киев: Наук. думка, 1985. — 168 с.
24. Струева Г.М. Стратиграфическое расчленение верхней свиты центральной части Саксаганского района Кривбасса // Научные записки Киевского гос. Университета. — 1957. — Т. 16. — Вып. 14. — № 7. — С. 151–156.
25. Струева Г.М., Ткач Р.И. Стратиграфия верхней свиты криворожской серии // Геология Криворожских железорудных месторождений. — Киев: Изд. АН УССР, 1962. — Т. 1. — С. 59–70.
26. Ткач Р.И., Струева Г.М. Про статтю Г.І. Каляева «Нижньопротерозойські лагунна та моласова формації Криворізького басейну» // Геол. журн. — 1964. — Т. XXIV. — Вип. 5. — С. 106–109.
27. Четвериков Л.И. Геокинематика гальки // Вестник Воронеж. Ун-та. Геология. — 2002. — № 1. — С. 79–84.
28. Яценко Г.М., Паранько И.С. О формационном и стратиграфическом расчленении верхней части разреза Криворожской структуры // Геол. журн. — 1988. — Т. 48. — № 5. — С. 96–104.
29. Яценко Г.М., Паранько И.С. Метаконгломератовая и метапесчаниково-сланцевая формации верхней части разреза Криворожской структуры (глеватская свита). Ст.1. Строение и состав // Геол. журн. — 1990. — № 4. — С. 86–95.
30. Яценко О.В., Мороз В.С., Проскурко Л.И. Изотопный состав углерода строматолитовых галек из конгломератов глеватской свиты Украинского щита // Геохімія та екологія. — Київ: Збірник наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища, 2009. — Вип. 16. — С. 172–179.
31. Kukal Zdenek. Geology of Recent sediments. Czechoslovak Academy of Sciences. Central Geol. Survey, Prague, 1970. — 490 p.

Куліш Є.О., Покалюк В.В., Курлов М.С., Мечников Ю.П. ГЛЕЄВАТСЬКІ МЕТАКОНГЛОМЕРАТИ КРИВБАСУ — КОНТИНЕНТАЛЬНІ МОЛАСИ ЧИ ПРИБЕРЕЖНО-БАСЕЙНОВІ ВІДКЛАДИ?

Викладено матеріали з літології, петрографії, стратиграфії, петрохімії метаконгломератів й відкладів, що їх вміщують, глеєватської свити Кривбасу на основі вивчення геологічного розрізу Криворізької надглибинної свердловини. Проведено кількісні підрахунки параметрів шаруватості, ступеню обкатаності й сортування галечникового матеріалу, гранулометрії піскового наповнювача. Зроблено висновок про прибережно-басейновий генезис метаконгломератів та визначені перспективи їх металонності

E.A. Kulish, V.V. Pokalyuk, N.S. Kurlov, J.P. Mechnikov. METACONGLOMERATES OF THE GLEEVATSKAYA SUITE OF THE KRYVBASS — KONTINENTAL MOLASSES ORE NEAR-SHORE DEPOSITS?

The materials on lithology, petrography, stratigraphy, petrochemistry of the metaconglomerates and their enclosed deposits of the gleevatkaya suite of the Kryvbass are stated on the base of the study of the geological section of the Kryvoj Rog superdeep hole. The quantitative calculations of the bedding parameters, the roundness degree and pebbled material sorting, gradation of sandy filler are given. The conclusion about near-shore basin genesis of the metaconglomerates was deduced and the perspectives of their metal content were determined.

В.Б. Коваль*Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭНДОГЕННОГО УРАНОВОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ В СВЯЗИ С ЭВОЛЮЦИЕЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ

В статье рассмотрены вопросы эндогенного уранового рудообразования во взаимосвязи с процессами формирования земной коры. Эти процессы представляют отражение временной гравитационно-геохимической дифференциации Земли, в результате которой формируется инверсионный слой земной коры, как основа для накопления рудоносных растворов металлов, освобождающихся при разрушении кристаллических решеток более ранних минералов под давлением нагрузки. На примере Попельнастовской площади доказываемая сопряженность эндогенного рудообразования в породах Украинского щита с эволюцией геологических структур.

Огромный фактический материал по металлогении урановых месторождений свидетельствует о ведущей роли протерозойского периода развития Земли в их формировании. Становится всё более очевидным, что урановое рудообразование, осуществляемое в широком диапазоне температур и давлений, обусловлено геологической историей региона и не связано с конкретными геологическими телами, являясь составной частью сложного геологического процесса формирования конкретного участка земной коры, развивающегося во времени и пространстве [1].

Многочисленные замеры температур и давлений этих процессов, выполненные при изучении газовой-жидких включений, указывают на то, что их развитие в верхних горизонтах земной коры связано с формированием инверсионного слоя повышенной пластичности и тектонической нарушенности вмещающих пород, создающих благоприятные условия для формирования объемного резервуара рудных растворов [3].

Сопоставление геологических разрезов с геофизическими исследованиями, выполненными методом МОВ на территории Украинского щита [3], показали, что трехслойная модель отвечает условиям становления Попельнастовской площади, расположенной к северу от Желтореченского уранового месторождения, в узле пересечения Криворожского и Девладовского глубинных разломов. Подобная геологическая обстановка характерна для докембрия северо-запада Австралии, в котором открыты месторождения золота, редких земель и алмазов. Изучение полученных материалов свидетельствует о том, что их формирование происходит путем сложного сочетания разнообразных процессов перераспределения элементов, а систематика месторождений лишь по температуре и глубине образования недостаточна для целей прогноза, поиска и оценки. Более полный охват формационным анализом всей геологической обстановки рудообразования способствует выявлению важнейших факторов, контролируемых размещение, генезис и практическую ценность месторождений и обеспечивает совершенствование теории рудообразования, создавая геологическую основу для геохимического анализа рудных полей и месторождений, необходимую для восстановления общей картины последовательного процесса накопления, мобилизации, миграции и концентрации рудного вещества. Устанавливается общая картина последовательного накопления металлов при мобилизации процессами метасоматоза и метаморфизма, состоящая в том, что формирование месторождений по существу определяется двумя основными факторами: составом исходных систем — источников металлов и степенью фракционирования рудообразующих флюидов.

Проведенными в предыдущие годы геологическими исследованиями на этой площади были обнаружены пегматитовые тела с тантало-ниобий-титановой минерализацией и рудопроявления золота. В горных выработках северного окончания Желтореченского месторождения, где содержание золота в породах достигает единиц граммов на тонну, была определена его приуроченность к сульфидам железа, широко распространенным и в жилах лампроитов и кимберлитов. В связи с тем, что добыча урана в настоящее время

ведётся в горных выработках глубиной более тысячи метров, возникает практический и теоретический интерес в изучении этой площади, что в случае благоприятных результатов приведет к увеличению сроков жизнедеятельности рудника вследствие перевода руд в разряд комплексных, что при существующих производственных мощностях комбината будет способствовать их быстрому освоению и повышению экономической результативности горных работ. На реальность такого сценария указывает сходство геологического строения Попельнастовской площади с докембрием Западной Австралии.

Полученные однозначные сейсмические данные о твердом состоянии вещества в низах земной коры и в мантии стимулировали развитие исследований его вещественного состава, идеологической основой которых до этого являлась двухслойная сейсмическая модель с подразделением коры на верхний, относительно низкоскоростной, и нижний, высокоскоростной этажи [2]. До этого периода геологическая интерпретация сейсмических границ раздела понималась, в основном, как установление, какими конкретно породами сложен тот или иной геофизический слой и вся кора в целом, а также подстилающая её мантия. Новый этап, базирующийся на обобщенной трехслойной сейсмической модели, переносит центр тяжести исследований на вопросы тектонической расслоённости земной коры и литосферы. В настоящее время происходит накопление физических и геологических характеристик инверсионного этажа в коре. Рудообразование связывается не с отдельными геологическими телами и процессами (магматизм, метаморфизм, метасоматоз), а с эволюцией геологических структур, которая и обуславливает протекание тех или иных геологических процессов.

Инверсионный слой коры рассматривается как результат двух взаимосвязанных процессов — снижения температуры в земной коре и поступления воды из мантии Земли, вследствие чего формируется серпентинизированный слой.

По экспериментальным данным можно предположить, что серпентинизированный слой возник, когда температура в низах коры понизилась до 500°C , и стал возможен процесс поступления воды из мантии. Серпентинизация гипербазитов приводила к «наращиванию» коры снизу, за счет новообразованного серпентинитового слоя. Процесс серпентинизации ультраосновных пород сопровождается обильным выделением магнетита. Именно за счёт него этот слой коры характеризуется повышенной электропроводностью и магнитовозмущающими телами, а увеличение объёма серпентинизированных пород приводит к рассланцеванию и катаклазу metabазитов и диоритов архейского возраста, которые подвергаются хлоритизации, эпидотизации, пропилитизации и другим более низкотемпературным тектоно-метасоматическим преобразованиям, а в более поздней стадии — воздействию розовых микроклин-плаггиоклазовых гранитов токовско-мокротомосковского комплекса.

Необходимый для формирования этих процессов калий мог быть получен при его вытеснении из пород кальцием и натрием. При этом Na и Ca вытесняют калий из его соединений, хотя в ряду напряжений они стоят после него. Ряд напряжений применим в реакциях окисления-восстановления, протекающих только при наличии воды.

В новой модели принципиально новым является признание существования в средней части разреза коры необычного слоя с инверсией упругих свойств, что вносит в неё революционное начало. Обратный ход кривой изменения скорости распространения упругих волн в определенном интервале глубин указывает на существование иного по сравнению с региональным прогрессивным метаморфизмом процесса, значение которого в развитии земной коры ещё, по сути, не оценено. Специфические особенности этого этажа, которые позволяют выделить его в особый элемент коры следующие: повышенная горизонтальная расслоённость и приуроченность к этому этажу слоёв с пониженной скоростью распространения волн. Коровых землетрясений в инверсионном слое значительно меньше, что говорит о возможно большей пластичности инверсионного слоя.

Бурение Кольской сверхглубокой скважины показало, что выше уровня 2–3 километров углы падения быстро увеличиваются, а разрывы становятся близвертикальными, а ниже десяти километров начинают выполаживаться. На глубине 13–14 км средняя

величина углов падения составила около 20°. Выполаживание и переход в горизонтальное положение происходит на уровне кровли инверсионного этажа, которая может быть вскрыта лишь вертикальными глубинными разломами приповерхностной части коры, являясь, по сути, их корневой областью, в которой формируются объёмные структуры в виде равномерной сети мелких трещин типа катаклаза, с переходом далее к милонитизации и бластезу.

Данные по бурению сверхглубокой Кольской скважины и экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что при смачивании пород, с учетом жидкой фазы, процесс тектонического расслоения проявляется ещё более значительно. При этом литостатическое давление — необходимое, но недостаточное условие формирования вертикальной тектонической расслоённости разреза.

Инверсионный слой с объёмным псевдопластическим типом разрушения принципиально отличается от перекрывающего его приповерхностного этажа с преимущественно хрупким типом разрушения. Формированию инверсионного слоя способствуют положительные региональные структуры блоков докембрийских пород, одним из которых является Попельнастовская площадь. В структурном плане она представляет собой сложный тектонический шов, представленный разломами разной ориентировки. Наиболее глубинными среди них являются системы субширотных и субмеридиональных структур. Субширотная система представлена Субботско-Мошоринским, Зелено-Завадовским разломами, субмеридиональная — Ново-Константиновским разломом.

Первые, по-видимому, еще недостаточно полные геолого-геофизические характеристики инверсионного этажа в урановорудных районах Украинского щита устанавливают его особую значимость в эндогенной жизни коры. Благодаря особым условиям тектонического деформирования и разрушения горных пород в этой области механическая энергия может переходить в иные формы, изменяя физические параметры и геохимические характеристики среды. С этих позиций инверсионный слой является наиболее активной и мобильной частью земной коры, являясь генератором процессов ее структурной и минеральной перестройки и, в конечном счете, формирования месторождений полезных ископаемых.

Исследования современной сейсмической, электромагнитной и плотностной региональной расслоенности коры, формирования разрывных и пликативных структур в кристаллическом основании, эндогенных минеральных преобразований и образования месторождений получают более общую единую тектоногенетическую, тектонофизическую основу, что позволяет объяснить формирование месторождений общим геологическим развитием рудовмещающего участка земной коры.

Это тем более актуально, что большинство эндогенных рудных месторождений образуется путем сложного сочетания процессов перераспределения элементов, и их систематика лишь по температуре и глубине образования недостаточна для целей прогнозирования их поисков и оценки перспектив. Требуется более полный охват формационным анализом всей геологической обстановки рудообразования, в которую входят два основных фактора: состав исходных систем — источника металлов и степень фракционирования рудообразующих флюидов.

Можно утверждать, что предлагаемая модель формирования земной коры включает в себя две одинаково сложные, но одинаково важные части: одна из них — источник в земной коре агентов тепломассопереноса (расплавов, растворов и т.д.), перемещающих рудное вещество, а другая — источник рудных компонентов, перемещаемых агентами тепломассопереноса. Процесс рудообразования выступает как заключительный этап целой серии предшествующих геологических процессов последовательной концентрации рудного вещества в эволюционирующих геологических структурах, что позволяет заключить, что проблема выявления рудного вещества требует прослеживания всей цепи событий, приводящих к его накоплению.

1. Казанский В.И. Эволюция рудоносных структур докембрия. — М., «Недра», 1988. — 286 с.
2. Оровецкий Ю.П., Кобелев В.П. Горячие пояса Земли — Киев, «Наукова думка», 2006 — 311 с.
3. Резанов И.А. Эволюция земной коры. — М., «Наука». 1985. — 142 с.

Коваль В.Б. ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕНДОГЕННОГО УРАНОВОГО РУДОУТВОРЕННЯ У ЗВ'ЯЗКУ З ЕВОЛЮЦІЄЮ ЗЕМНОЇ КОРИ.

В статті розглянуті питання ендегенного уранового рудоутворення у взаємозв'язку із процесами формування земної кори. Ці процеси являють собою відображення у часі гравітаційно-геохімічної диференціації Землі, внаслідок якої формується інверсійний шар земної кори як основа для накопичення рудоносних розчинів металів, що вивільнюються при руйнуванні кристалічних ґраток більш ранніх мінералів під тиском навантажень. На прикладі Попельнастівської площі доводиться сполученість ендегенного рудоутворення в породах Українського щита з еволюцією геологічних структур.

Koval V.B. REGULARITIES OF ENDOGENIC URANIUM OREFORMATION IN CONNECTION WITH EVOLUTION OF EARTH'S CRUST.

The questions of endogenic oreformation in connection with the processes of Earth's crust formation were examined at the paper. These processes are represented reflection of the time gravity-geochemical differentiation of Earth. As the result inverse layer of Earth's crust as the basis for accumulation of ore-bearing metals solutions are formed. The solutions were released from destruction of early minerals of crystallogratings under pressure. On the example of Popelnastovsk area the connection of endogenic oreformation with evolution of geological structures of Ukrainian Shield is proved.

Ю.А. Фомин, Ю.Н. Демихов, Е.Г. Сушук
Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины

СИСТЕМА УРАНОВОРУДНЫХ АЛЬБИТИТОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА И/ИЛИ ТЕХНОГЕННОЙ ОПАСНОСТИ

Рассмотрены особенности поведения урана в системе: докембрийские ураноносные альбититы и вмещающие их породы Кировоградского мегаблока — мезокайнозойская зона гипергенеза — современные подземные и поверхностные воды. На основе проведенного исследования, а также сравнения этого района Украинского щита со сходным ураноносным районом Канадского щита оценены перспективы формирования в пределах блока поверхностных урановых концентраций. Полученные данные предлагается использовать для прогнозирования и поисков поверхностных месторождений и изучения техногенных рисков.

Введение

Эволюция урановорудных альбититов, генерированных в раннем докембрии как эндогенные гидротермально-метасоматические системы и испытавших затем трансформацию, включая гипергенез в мезокайнозое (формирование коры выветривания и позднюю окислительно-восстановительную минерализацию), позволяет отнести их к уникальной природной лаборатории. Помимо совершенствования теории рудообразования и всестороннего учета влияния техногенных факторов, исследование этих месторождений позволяет рассматривать их как потенциальный источник новых (природных и/или техногенных) поверхностных концентраций урана и сопутствующих элементов, а также как естественную модель долговременного «хранилища» радиоактивных веществ.

Поверхностными концентрациями (месторождениями) U принято называть молодые, не древнее третичных, или даже современные ураноносные осадочные породы и почвы, сформированные грунтовыми водами вблизи поверхности или на небольшой глубине [10]. Судя по мировому опыту [2, 8, 10, 15], они не обязательно связаны с переотложением более древних руд; как правило, их источниками становятся породы с фоновыми или близкими к фоновым содержаниями урана. При их образовании существенное значение имеют ландшафтно-геохимические условия, хотя, как подчеркивает Д.Р. Бойл [2], климат определяет «не сам факт образования месторождения, а скорее тип его», поэтому «наиболее важным для направления поисков (таких концентраций) является определение с генетических позиций благоприятных обстановок рудообразования (именно) в данной климатической зоне». Важно отметить значительную (10–15%) и все возрастающую долю таких месторождений в мировых запасах металла и высокую их рентабельность [10].

В статье рассматриваются закономерности поведения урана в системе альбититы и вмещающий их эдукт → зона их гипергенеза → гидросфера и проводится сравнение района украинских объектов с сходным районом Канадского щита [8]. На этой основе делается попытка оценить раннедокембрийский урановорудный район Кировоградского мегаблока с точки зрения перспективного источника поверхностных концентраций урана.

Объектами исследования являются месторождения урана альбититовой формации, расположенные в пределах наиболее продуктивных тектоно-метасоматических зон Кировоградского блока Украинского щита [3, 7]. Кировоградская зона представлена Севериновским, Мичуринским (включая рудопроявление Обгонное), Северо-Коноплянским и Юрьевским месторождениями. Звенигородско-Анновская зона показана на примере Ватутинского месторождения. В качестве самого представительного примера Центральноукраинского района дано Новоконстантиновское месторождение.

Краткая характеристика объектов

Изученные тектоно-метасоматические зоны (и месторождения) отличаются своим пространственным положением относительно гранитно-купольной структуры Кировоградского мегаблока. Месторождения Кировоградской зоны находятся в восточной краевой части купола и локализованы в гетерогенной гранито-мигматито-гнейсовой толще (Мичуринское месторождение), иногда с преобладанием мигматитов (Севериновское месторождение) или гнейсов с аплит-пегматоидной лейкосомой (Северо-Коноплянское, Юрьевское месторождения), вблизи относительно небольших массивов порфиридных или аляскитовых гранитов кировоградского комплекса. Ватутинское месторождение расположено симметрично предыдущим в западной части купола в толще переслаивания мигматитов и аляскитовидных гранитов типа кировоградских, с участием отдельных пластов гнейсов. Новоконстантиновское месторождение залегает непосредственно в трахитоидных гранитах Новоукраинского массива, которые в составе эдукта доминируют; отмечаются также аплит-пегматоидные граниты и останцы гнейсов.

Исходные породы на всех месторождениях представлены существенно биотитовыми гнейсами с кордиеритом, гранатом, графитом и сульфидами железа, которые в зависимости от интенсивности ультраметаморфизма имеют различную степень сохранности, но изначально относятся к одному литолого-стратиграфическому уровню в рамках ингуло-ингулецкой серии [21]. Общим для месторождений является также проявление сингранитизационного кремне-калиевого метасоматоза в виде широких ореолов микроклинов или узких линейных кварц-микроклиновых зон пегматоидного облика и связь щелочного метасоматоза с зонами объемного и линейного катаклаза и сопровождавшего их диафтореза как структурной основой. Среди альбититов, которые накладываются на диафориты, отмечаются эпидот-хлоритовые, эгирин-рибекитовые, а также (на Новоконстантиновском месторождении) диопсид-гранатовые с волластонитом [3] типы. Урановая минерализация связана, в основном, с минералами железа (феррибиотитом, анкеритом, гематитом, иногда пиритом) в составе продуктивных ассоциаций, которые развиваются по альбититам и отделяются от них локальными проявлениями хрупких деформаций.

Изотопный возраст альбититовых месторождений по данным Д.Н. Щербака [3] составляет 1835–1750 млн лет. Важно отметить, что богатое комплексное V-U оруденение рудопроявления Обгонного (северный фланг Мичуринского поля) тем же автором датировано как 350 млн лет, что может свидетельствовать о неоднократной постальбититовой регенерации вещества, включая уран и его спутники.

Древняя (мезозойская) кора выветривания в этой части щита имеет хорошо развитое трехчленное строение [3, 5, 16] с выделением в вертикальном профиле (сверху вниз) зон полной каолинизации или каолиновой; частичной каолинизации или гидрослюдисто-каолиновой и начального выщелачивания или дезинтеграции. Размытая поверхность коры перекрыта песчано-глинистыми, с обилием углефицированных растительных остатков, отложениями бучакской свиты среднего эоцена (речные фации) и более молодыми неоген-четвертичными осадками. Общая мощность мезо-кайнозойских отложений меняется в широких пределах, например, в районе Новоконстантиновского месторождения составляет 20–120 м, при мощности четвертичных суглинков 5–8 м.

Кора выветривания альбититовых месторождений имеет свою специфику, но, как правило, с сохранением указанного строения. Так, на Мичуринском месторождении она маломощна (не более 5–10 м), а эрозионные окна в перекрывающих ее бучакских терригенно-углистых отложениях способствовали проникновению кислородсодержащих вод, и соответственно окислению, на значительные глубины. Наиболее детально процессы гипергенеза изучены на Новоконстантиновском месторождении [3, 12]. Каолиновая зона здесь имеет мощность 5–7 м; на границе ее с бучакским горизонтом отчетливо проявлена вторичная сульфидизация с замещением углистого материала дисульфидами Fe (содержание S достигает 18%). Гидрослюдистая зона мощностью 8–9 м фиксируется постепенной сменой каолинита монтмориллонитом, но специфической особенностью этой зоны является присутствие сидерита (CO_2 0,6–0,8%). Важно отметить также примесь

минералов Fe и S в разных формах: пирит, марказит, магнетит, мартит, вюстит, радиобарит. Зона дезинтеграции мощностью 1–13 м с горизонтом структурного элювия в основании представлена измененными альбититами, в составе которых, наряду с реликтами исходных породообразующих и акцессорных минералов, а также новообразованных каолинита и монтмориллонита, встречаются всё те же сидерит, радиобарит, пирит, вюстит, магнетит. Нижняя зона постепенно переходит в трещиноватые альбититы с сохранением щелочных темноцветных минералов, а также с хлоритом, гидрослюдой, монтмориллонитом, сидеритом, которые могут распространяться на значительные глубины — до 200 м и более.

Окислительно-восстановительные условия гипергенного минералообразования на изученном месторождении неоднократно менялись. Профиль допалеогеновой коры выветривания, вероятно, имел типичный окислительный характер. Вследствие перекрытия коры терригенно-углистыми отложениями среднего эоцена обстановка изменилась на восстановительную, по всему ее профилю сформировались соответствующие ассоциации, включая минералы Fe^{2+} : дисульфиды, карбонаты и оксиды. Последующее изменение базиса эрозии с выведением верхнего уровня коры в зону циркуляции грунтовых вод способствовало наложению на восстановленные породы более молодого (четвертичного) окисления, что подтверждается находками сульфатов (гипса, радиобарита, англезита), фосфатов, ванадатов, гидроокислов железа. Интерес в этой связи представляет заключение И.Г. Минеевой, изучавшей зону гипергенеза альбититовых месторождений [3]: если предположить, что весь свинец во вторичных минералах урана радиогенный, то приблизительный расчет возраста уранильной минерализации дает значение не древнее олигоцена.

Современные ландшафтно-геохимические условия района ураноносных альбититов определяются их расположением в зоне перехода между лесостепью и степью с проявлением нейтральной окислительной гидрокарбонатно-кальциево-магниевой и нейтральной окислительной сульфатно-кальциево-натриевой геохимических обстановок соответственно [13].

Уран в альбититах и зоне их гипергенеза

Содержание урана в рудной массе. На изученных месторождениях альбититовой формации уран ведет себя, в общем, одинаково (табл. 1).

Таблица 1. Среднее содержание урана (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	6,4 (1–22)	13,0 (1–57)	197,7 (101–288)	2409,6 (341–11128)
Мичуринское	10,0 (5–15)	20,3 (7–52)	80,3 (20–180)	835,0 (325–1670)
Северо-Коноплянское	9,2 (1–27)	15,6 (1–48)	138,8 (57–258)	1060,5 (350–2041)
Юрьевское	14,2 (1–40)	25,1 (7–57)	90,1 (37–167)	1092,0 (355–3506)
Ватутинское	15,9 (3–53)	17,9 (5–65)	142,2 (52–293)	2060,4 (377–5140)
Новоконстантиновское	4,8 (0,5–14)	20,8 (0,4–56)	151,0 (51–248)	1449,4 (568–4470)

Примечание. Содержание урана приведено: для Мичуринского и Новоконстантиновского месторождений — по результатам опробования ГПП «Кировгеология» с использованием материалов В.Ф. Лапусты; для остальных месторождений — по данным Ю.А. Фомина.

Во вмещающих породах, куда отнесены гнейсы, мигматиты и граниты, как неизменные, так и микроклинизированные и окварцованные, а также диафториты, количество урана варьирует от первых г/т до 40–53 г/т; такие содержания зачастую уже на порядок и более превышают фоновые для пород метатерригенной формации Украинского щита [1]. В альбитизированных породах и безрудных альбититах внешних частей рудных

зон содержание урана в среднем по объектам возрастает в 1,3–4,3 раза (максимально для Новокоптяновского месторождения). В качестве границы между оруденелыми и рудными альбититами (бортовое содержание) принята концентрация урана в 300 г/т. Наиболее высокими его содержаниями (в среднем по объектам 0,08–0,24; в отдельных образцах до 0,5–1,11%) характеризуются альбититы с наложенными продуктивными минеральными ассоциациями, включая феррибитит, анкерит, гематит и минералы U. Контрастность руд (соотношение средних содержаний урана в рудах и вмещающих породах) по нашим данным изменяется от 77–84 (Юрьевка и Мичуринка) до 115–130 (Северо-Коноплянка и Ватутинка), достигая 302–376 (Новокоптяновка и Севериновка). Согласно расчетам Ю.П. Егорова [7], по степени концентрации урана (К.к. $U = 72$) руды Мичуринского месторождения относятся к числу рядовых. Можно предположить, таким образом, что альбититы с непромышленным содержанием урана (20–300 г/т) окажутся в отвалах со всеми вытекающими экологическими последствиями.

Особо следует подчеркнуть наличие в рудных зонах регенерированных локальных проявлений урана и сопутствующих элементов, не связанных с альбититами (рудопоявление Обгонное). В Bi-U рудах этого проявления содержание U в тектонической глинке достигает ураганного — около 15,5%, в полосе 10–20 см от рудной жилы количество U составляет 0,03–0,05% [1], т.е. соизмеримо с промышленным.

Рассмотрение элементов-спутников урана выходит за рамки этой статьи, отметим лишь высокие (вплоть до промышленных значений) концентрации в альбититах Th, Pb, V, Be, Ni, Mo, Zr, Ba, Sr, Zn, а также (в некоторых объектах) Au, Ag и Bi [20].

Формы нахождения урана в рудной массе. В соответствии с существующими представлениями [17] можно выделить уран в форме собственно урановых (первичных и вторичных) и высокорadioактивных акцессорных минералов, рассеянный в пороодо- и рудообразующих минералах, а также мобилизованный вторичными процессами.

Собственно урановые минералы. В рудах большинства месторождений основная масса урана связана с браннеритом и уранинитом разной степени изменения и разного состава [3, 6, 7]. Первичная природа браннерита, как будто, сомнений не вызывает, но если на Ватутинском месторождении его состав близок к стехиометрическому (TiO_2 29,5–33,0%), то на Новокоптяновском, Мичуринском и особенно Севериновском месторождениях содержание TiO_2 в нем повышенное (33,4–38,3%). Это, по мнению авторов [3], может быть связано с развитием оксидов титана при разрушении минерала, что подтверждается, в частности, тем, что на Севериновском месторождении браннерит часто образует тонкокристаллические агрегаты в ассоциации с оксидом урана (настураном). Из других компонентов в браннерите всех объектов установлено повышенное содержание PbO (1,6–11,2%) и CaO (0,3–14,0%).

Уранинит в рудах Ватутинского и Новокоптяновского месторождений также содержит Pb (PbO 17,4–20,5%). На Севериновском месторождении он (часто в ассоциации с гематитом) представлен кальциевой бессвинцовой разновидностью (CaO 11,5–11,6%; PbO 1,2–2,8%) и, согласно И.Г. Минеевой [3], является продуктом постальбититового восстановительного эпигенеза. Характеризуя Новокоптяновское месторождение, Ф.И. Ракович (1985) отдает приоритет именно ураниниту, выделяя, как минимум, две его генерации: раннюю в виде идиоморфных кристаллов в связи с альбитом, апатитом, цирконом и более позднюю (и главную) в виде вкрапленности и гнездообразных выделений в сростании с карбонатами, альбитом, эгирином, сфеном, флогопитом. Подчеркивая близкое во времени формирование основной массы уранинита и браннерита, она отмечает также обычное для рудных зон замещение уранинита уранатами, силикатами и гидроокислами уранила. На Мичуринском месторождении уранинит не установлен; предполагается, что он замещен настураном, который, в свою очередь, в условиях зоны окисления легко переходит в гидронастуран. Отметим присутствие настурана и на других объектах.

Особо следует сказать о ненадкевите, который описан в составе руд Мичуринского, Северо-Коноплянского и Ватутинского месторождений как первичный силикат U с существенной примесью Ti. Детальные исследования [9] показали, однако, что

«ненадкевит» является смесью нескольких фаз — оксидов и силикатов U^{6+} , включая гидронастуран, ургит, коффинит, болтвудит-казолит, реликтовый уранинит, а также анатаз, рутил, малакон, гематит, галенит и самородный свинец. Предполагается [3], что это продукт «древнего окисления браннерита, не только неоднократно замещенного гидроксидами шестивалентного урана, но и испытавшего воздействие древних восстановительных процессов». Нет единого мнения и по поводу другого силиката урана — коффинита, присутствующего на всех объектах. На Мичуринском месторождении коффинит считают самостоятельным гипогенным минералом, образовавшимся одновременно с ненадкевитом и браннеритом (в ассоциации с флогопитом, гидробиотитом, эпидотом) и предшествующим ураниниту. На Новоконстантиновском месторождении, как отмечалось выше, коффинит вместе с другими вторичными минералами урана замещает уранинит. Весьма показательным является тот факт, что уранинит и коффинит являются главными минералами переотложенных руд молодого проявления Обгонного.

Типично гипергенные минералы U представлены на альбититовых месторождениях весьма широко и разнообразно: окислы и гидроокислы (урановая чернь, гидронастуран, ургит, маскуит, ураносферит, фурмарьерит); силикаты (уранофан, болтвудит, казолит, бетауранотил); фосфаты (нингиоит, отенит, дюмонтит, парсонсит, фосфуранилит); ванадаты (карнотит, тюямунит, сенджерит, франсвиллит).

В заключение подчеркнем два существенных момента. Во-первых, на всех изученных месторождениях проявлена как первичная, так и вторичная урановая минерализация. Во-вторых, одни и те же минералы образуют разные генерации в составе новообразованных и регенерированных минеральных ассоциаций.

Высокорadioактивные акцессорные минералы. На всех месторождениях развиты циркон, циртолит, монацит, сфен, апатит, распространен также U-содержащий ильменит (давидит), эпизодически отмечаются ортит, ксенотим, торит.

Для Новоконстантиновского месторождения особенно характерны циркон, аршиновит, малакон. Уран в этих минералах в количестве от десятков и первых сотен г/т до первых % (коэффициент концентрации 10–100) изоморфно замещает Zr, Y, Th, т.е. входит в кристаллическую решетку. Считается, что он прочно удерживается в решетке при разрушении минералов. Вместе с тем, исследованиями М.С. Ходоровского [3], показана возможность перераспределения этих элементов, в частности урана, в «сквозных» акцессориях с возможным нарушением кристаллической решетки минералов и частичным переходом их в растворенное состояние. Сравнение реликтовых и новообразованных генераций апатита и циркона демонстрирует различную тенденцию (табл. 2): в апатитах содержание урана возрастает от реликтовых генераций в гранитах к новообразованным в альбититах; в цирконах, сингенетичных альбититам, наоборот, оно снижается.

Наибольшие концентрации монацита установлены в новоукраинских гранитах Новоконстантиновского месторождения, а также в исходных породах и альбититах Юрьевского и Ватутинского месторождений. Поведение урана в монаците метасоматической колонки, на примере Новоконстантиновского месторождения [3], аналогично таковому в цирконе; в генерациях альбититов промежуточных и внутренних зон концентрация элемента существенно ниже, чем в монацитах ощелоченных гранитов внешних зон. Перераспределение, по мнению авторов, могло происходить между генерациями акцессорных минералов, либо даже приводить к интенсивному формированию собственно минералов U, например, на границах участков с поздними (постальбитовыми) карбонатами и слюдами, играющими роль физико-химических барьеров.

Давидит описан в составе руд Мичуринского и Ватутинского месторождений [3, 7]. Обычно он рассматривается как первичный минерал урана, хотя содержание элемента в нем относительно невысокое, во всяком случае, для собственно урановых минералов (UO_2 7,1–12,3%). Зато он характеризуется наиболее высокой концентрацией титана (TiO_2 49,1–53,7%) и железа (Fe_2O_3 26,6–30,3%), а также повышенным количеством свинца (PbO 3,3–5,6%).

Таблица 2. Содержание урана в акцессорных минералах щелочных метасоматитов Ново-константиновского месторождения (по М.С. Ходоровскому и др. [3])

Апатит		Циркон		Моноцит		
1	2	1	2	1	2	3
6–40	30–70	350–2000	120–1200	0,79–1,40	0,19–0,31	0,36

Примечание. Концентрации U определялись: в апатите и цирконе (г/т) с помощью рентгенофлюоресцентной установки АРФ-6; в моноците (UO₂, %) рентгеноспектральным методом. Апатит, циркон: 1 — реликтовый (сингенетичный гранитам); 2 — новообразованный (сингенетичный альбититам). Моноцит: 1 — в альбитизированных гранитах и альбит-микроклиновых метасоматитах внешних зон; 2 — в рибекит-эпидотовых альбититах промежуточных зон; 3 — в пироксен-гранатовых альбититах внутренних зон.

Уран, рассеянный в породообразующих и некоторых акцессорных минералах. В плагиоклазах, микроклине, кварце, как показали многочисленные, в том числе наши, исследования [17, 19], уран присутствует в форме относительно равномерного, в той или иной степени диспергированного (атомарного, по В.И. Вернадскому, или молекулярного) рассеяния. Что касается биотита, амфиболов и пироксенов, то, по крайней мере, для части U в этих минералах предполагается сорбционная форма; в биотите, кроме того, возможны тонкие включения акцессориев и различные варианты изоморфизма. Наиболее простым объяснением повышенного количества U в магнетите и гематите является предположение о механическом захвате его атомов. Эти формы вхождения U в минералы могут иметь существенное значение, исходя из значительных объемов вмещающих («пустых») пород, не менее половины всего его количества, из них 15–25% — это U вполне подвижный [19].

Уран, мобилизованный вторичными процессами. Во-первых, сюда следует отнести так называемый «сорбированный» (легкоподвижный) уран, присущий всем урановым месторождениям. В частности, широким распространением пользуются сорбционные накопления урана на Мичуринском и Ново-константиновском месторождениях, где они связаны с гидроокислами железа (гематитом, гидрогетитом, гидрогематитом), цоизитом, гидробиотитом, лейкоксеном, хлоритом и гидрослюдами (вероятно и с карбонатами) [7, 12]. Весьма характерны сорбционные образования урана и в связи с сульфидной минерализацией — спиритом [17]. Наши исследования с помощью трековой *f*-радиографии подтвердили этот вывод также для альбититов в вмещающих породах Севериновского и Ватутинского месторождений. Во-вторых, очень важно обратить внимание на участки проявления преальбититовых хрупких деформаций и диафтореза с замещением исходных минералов новообразованиями хлорита, эпидота, клиноцоизита, кальцита, гематита, лейкоксена с учетом следующих обстоятельств: 1) такие образования широко развиты на всех изученных месторождениях ураноносных альбититов, где играют роль структурно-литологической основы; 2) будучи безрудными, диафториты, тем не менее, часто содержат уран в повышенных количествах — первые десятки г/т, причем уран таких зон характеризуется увеличением доли подвижных форм [20].

В целом сорбционная форма урана с высокой миграционной способностью характерна для вторичных минералов во всех блоках пород, подлежащих эксплуатационной выемке, с учетом вмещающих пород, диафторитов и альбититов (безрудных, слаборудных и рудных). В гипергенных условиях уран в такой форме может легче всего переходить в подвижное состояние, становясь источником загрязнения подземных и поверхностных вод и почв, прежде всего, в участках, прилегающих к отвалам и горным выработкам. Но он может извлекаться, увеличивая полезный выход рудного урана, например, при использовании технологий выщелачивания, а также, на путях миграции, формировать поверхностные рудные концентрации, вплоть до промышленных месторождений.

Поведение урана в процессах выветривания. Наиболее детально процессы гипергенеза урановорудных альбититов описаны И.Г. Минеевой [3, 12] для Ново-константиновского и Мичуринского месторождений, но, как видно из приведенных выше материалов по формам нахождения урана, они проявлены на всех объектах. Например, в пределах

Мичуринского месторождения первичных руд в чистом виде, без следов окисления, не встречено, хотя в приповерхностных частях рудных залежей вполне могут присутствовать первичные минералы [7]. Ниже приведена краткая характеристика различных по морфологии, времени и условиям формирования проявлений зоны гипергенеза, в основном на примере названных месторождений.

Древняя (мезозойская) составляющая (кора выветривания) в изученных участках имеет трехчленное строение. Верхняя часть может сохранять реликты приповерхностных зон уранового обогащения, но обычно интенсивно преобразована поздними (неоген-четвертичными) процессами окисления и выщелачивания с замещением браннерита и продуктов его разложения гидроокислами Fe. Промежуточная часть характерна для всех альбититовых месторождений и представлена гидроксидно-силикатными урановыми рудами. Браннерит, уранинит и настуран по краям рудных тел замещаются вторичными минералами: браннерит — смесями оксидов (гидроксидов) U^{6+} , Pb, Ti (анатаз) и опала, вторичного уранинита, кварца, гематита, галенита; уранинит и настуран при дальнейшем окислении гидратируются с образованием гидронастурана и ургита. В нижней части по гидроксидам U развиваются силикаты уранила — бета-уранотил либо уранофан. Согласно экспериментальным данным И.Г. Жильцовой и др. [3], все гидроксиды U, бета-уранотил и уранофан максимально устойчивы в растворах с pH 5–7, но уранофан может быть также устойчивым и в щелочных средах, более характерных для больших глубин. Вообще же урановые минералы, относимые к зоне гипергенеза, описаны на глубинах до 1000–3500 м.

Участки (послесреднеэоценового) приповерхностного уранового обогащения в коре выветривания сохранились на единичных объектах. В пределах Новокоптяковского месторождения отмечаются два уровня концентрации U. Верхний уровень с настуран-коффинитовыми рудами (U 0,2–0,4%) расположен в подошве углистых отложений палеогена над зоной сульфидного обогащения. Нижний уровень с менее богатыми нингиоит-настуран-коффинитовыми рудами расположен в подошве коры выветривания, на выщелоченных альбититах, в участках, сложенных сидеритом и монтмориллонитом.

Типоморфными минералами здесь являются оксиды, силикаты и фосфаты U^{4+} (настуран, коффинит и нингиоит); оксиды и карбонаты Fe^{2+} (магнетит, вюстит, якобит и сидерит); сульфиды (пирит, марказит, галенит); самородные элементы (медь, висмут, золото); оксиды Zr (тажеранит) и глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда). Реликтовые минералы представлены браннеритом, цирконом, ильменитом, кварцем, полевыми шпатами, хлоритом. Такой комплекс минералов в сочетании с органическим гумусовым веществом, свидетельствует о проявлении интенсивного восстановительного эпигенеза, связанного с углеродсодержащими отложениями палеогена. Этот вывод, по мнению И.Г. Минеевой, подтверждается находками нингиоита и вюстита. Для образования нингиоита, в частности, требуются условия, сочетающие восстановительную обстановку и кислую среду, и возникающие только при наличии органического вещества и сульфидов. Парагенезис нингиоита с марказитом свидетельствует о достаточно кислой среде, сильным восстановителем служит углефицированное растительное вещество. В состав этого минерала входят также P и TR, их поставляют (при выветривании) альбититы с содержанием P до 0,3–0,45%, за счет апатита и монацита, т.е. эти акцессорные минералы вполне подвергаются разрушению. Вюстит в сростании с якобитом образовался при разрушении магнетита также в восстановительных условиях.

Неоген-четвертичные зоны окисления проявлены на всех месторождениях ураноносных альбититов, хотя и имеют специфику в зависимости от строения и состава последних. Наиболее полно они изучены на Мичуринском месторождении [3] в пределах открытой пологозалегающей рудной залежи на небольшой (60 м) глубине. Окислению с формированием силикатно-слюдковой минерализации подверглись руды участка приповерхностного уранового обогащения с сульфидами и органическим веществом типа описанных выше. Молодая зона окисления содержит фосфаты, ванадаты, силикаты и оксиды U^{6+} , а также ванадинит, гидроокислы Fe^{3+} (гидрогетит, гетит), сульфаты (гипс, радиобарит, англезит по галениту) и глинистые минералы (каолинит, гидрослюда).

Реликты раннего восстановительного эпигенеза представлены оксидами и силикатами U^{4+} (настуран и коффинит), сульфидами (пирит, марказит), а также органическим веществом. Доля сульфидов относительно урановых минералов довольно высока. Формирование зоны окисления начинается отложением вторичных фосфатов — растворы повышенной кислотности активно воздействуют на ранние фосфаты (апатит и нингиоит) с последующим осаждением U (вместе с P) в окисленной форме. При повышении pH до 7,0–8,5 вслед за фосфатами в пустотах выщелачивания альбититов отлагаются ванадаты, которые, в свою очередь, замещаются силикатами уранила.

Характерной чертой приповерхностных руд является смешение парагенезисов урановых минералов всех зон на одном уровне (телескопирование), что может свидетельствовать о быстром и недавнем перемещении уровня грунтовых вод как препятствии формированию хорошо проработанной зоны окисления. Полного окисления в приповерхностной зоне нет; наряду с типичными представителями зоны окисления, наблюдаются минералы-индикаторы предшествующих процессов восстановительного эпигенеза. Восстановление урана в связи с сероводородными и карбонатными барьерами (в верхней и нижней частях коры соответственно), по-видимому, происходило на всех месторождениях альбититов. Следствием же воздействия неоген-четвертичных процессов окисления и эрозии зачастую было разрушение углистых отложений среднего эоцена и зоны уранового обогащения.

Преобразование минерального состава урановых руд в гипергенных условиях, согласно И.Г. Минеевой [12], хорошо увязывается с зональным распределением в разрезе рудных залежей (по вертикали) U, Ra и ^{206}Pb . В приповерхностной части рудных тел в зависимости от сохранности отложений среднего эоцена (бучакский горизонт) может проявиться восстановительный эпигенез, приводящий к обогащению пород ураном ($U > Ra$, в единицах активности), или окислительный с выносом урана ($U < Ra$). Преобладает вынос U, отношение Ra/U сдвинуто в пользу Ra (> 2). Радиогенная добавка $^{206}Pb > 50$ г/т. Глубже (на уровне альбититов фундамента) устанавливается равновесное, или близкое к равновесному, соотношение радиоэлементов ($Ra/U \sim 1$). Радиогенная добавка свинца может иметь положительное или отрицательное значение; возможен как вынос, так и привнос урана. С увеличением глубины отношение Ra/U постепенно сдвигается в пользу U (от 1 до 0,85–0,77); радиогенная добавка свинца характеризуется высокими отрицательными значениями (^{206}Pb от -94 до -800 г/т). Автор связывает это изменение с увеличением концентрации урана с глубиной за счет привноса его с верхних уровней месторождения. Увеличение его содержания при этом не компенсируется радиогенным свинцом.

В качестве примера неравномерного распределения U и радиогенного Pb в урановорудных альбититах, связанного с нарушением равновесия между этими элементами, приводим фрагмент разреза Мичуринского месторождения (табл. 3). Жирным шрифтом выделены промышленные руды. Таблица демонстрирует присутствие в разрезе рудной зоны альбититов с равновесными и нарушенными U-Pb соотношениями. При этом отмечаются сближенные участки с дефицитом как U (207–209 м), так и Pb (199–200 м), что свидетельствует о перераспределении в зоне рудного вещества в постальбититовое время.

Таблица 3. Распределение U, Th, Pb и его изотопов в альбититах рудной зоны Мичуринского месторождения (скв. 593, данные опробования ГГП «Кировгеология»)

Глубина, м	Pb^{206}	Pb^{207}	Pb^{208}	Pb^{204}	U	Th	Pb
	%				г/т		
48–72	27,6–30,1	19,8–21,2	47,3–51,6	1,0–1,4	7–12	0,8–1,4	15–28
72–95	32,5–41,0	17,6–20,1	40,0–46,4	1,0–1,4	21–28	1,3–2,0	16–32
101–106	66,6	13,4	19,4	0,6	80	0,9	34
110–111	44,0	17,3	37,7	1,0	22	1,1	15

Глубина, м	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸	Pb ²⁰⁴	U	Th	Pb
	%				г/т		
111–113	83,3	10,6	5,9	0,2	89	1,2	177
113–117	61,7–62,0	14,5–14,7	22,7–23,2	0,6	61–62	1,0–1,6	21–24
119–120	80,8	9,7	9,3	0,2	360	3,8	94
120–122	85,1	9,8	4,9	0,2	890	2,8	180
139–154	31,8	20,2	46,7	1,3	18	1,6	24
161–169	45,2–46,3	16,9–18,2	34,3–36,8	1,1–1,2	16–48	1,5–1,8	7–28
169–174	33,4	19,3	46,1	1,2	12	1,7	14
183–188	34,3	15,1	49,7	0,9	52	0,7	13
191–193	87,0–87,2	9,4–10,3	2,6–3,3	0,1	1490–1670	2,8–3,8	240–575
195–197	76,5–86,4	8,5–11,6	4,9–11,2	0,2–0,7	710–840	1,7–4,3	129–139
199–200	82,1	9,7	7,6	0,6	325	2,0	49
200–202	79,0–82,3	10,7–11,9	6,4–8,6	0,5–0,6	480–750	2,1–2,4	158–191
204–207	73,4	10,1	16,1	0,4	180	1,5	30
207–208	76,2	11,1	12,2	0,5	42	1,3	810
208–209	78,1	11,6	9,9	0,4	20	2,0	194
209–210	73,9	11,2	14,3	0,6	140	2,0	31
211–217	43,8–52,0	16,4–17,9	30,9–37,3	0,7–1,0	17–29	1,0–2,2	6–30
223–225	63,6	13,2	22,4	0,8	97	1,4	23
227–229	60,6	13,2	25,3	0,9	32	1,0	6
256–258	40,0	18,6	40,3	1,1	16	1,0	5
261–289	33,4–36,8	17,8–19,4	42,7–47,6	1,1–1,2	7–10	0,5–1,7	5
290–297	29,6	19,5	49,5	1,4	13	1,6	11

Примечание: жирным шрифтом выделены образцы кондиционных урановых руд.

С учетом взаимосвязи U и CO₂, как важнейшего геохимического фактора гидротермального урановорудного процесса [14], перераспределение урана в условиях гипергенеза И.Г. Минеева также связывает с карбонатной системой. Отмечая цикличность процессов концентрации и выщелачивания урана, как и функционирования буферной карбонатной системы, влияющей на подвижность, перенос, осаждение, растворение и переотложение элемента, автор предполагает проявление своеобразного круговорота или цикла урана, который проявлялся неоднократно, начиная с протерозоя, и, вероятно, связан с закономерным поднятием щита и снижением уровня грунтовых вод. «Наблюдаемые в настоящее время концентрации урана и сопутствующих компонентов... неоднократно преобразованы и продолжают преобразовываться, способствуя формированию (новых) рудных залежей».

Это подтверждается тем, что на Украинском щите установлено несколько эпох корообразования, начиная с позднего протерозоя, чему способствовали относительно стабильный тектонический режим, палеогеографические условия, а также сводовая структура центральной части щита. Последующие многоэтапные эрозионные процессы этого свода препятствовали накоплению мощных толщ элювия, и в настоящее время кристаллическое основание перекрывают главным образом мезозойские коры, а реликты остаточных кор более древнего возраста сохранились лишь на склонах щита и в некоторых депрессионных структурах. В центральной части щита, помимо площадных кор выветривания, распространены линейные коры, сформированные в зонах тектонических нарушений, благоприятных для циркуляции и глубокого проникновения поверхностных вод.

Характер распределения U в коре выветривания чудново-бердичевских гранитов и мигматитов юго-западной части Украинского щита [5], не только дает представление

о поведении его в коре в аналогичных условиях, но и позволяют оценить количественную сторону его миграции. По данным упомянутых авторов, для верхней зоны коры характерны окислительные слабокислые ($\text{pH} = 6,0\text{--}6,5$) условия; для нижних, начиная с низов гидрослюдисто-каолиновой зоны, которая часто совпадает с зеркалом трещинных вод, более восстановительные щелочные ($\text{pH} = 7,5\text{--}8,0$). Поведение урана, как и других элементов с переменной валентностью (Mn, Mo, V, Be), характеризуется сходными чертами: выносом из зоны окисления и относительным временным накоплением на восстановительном барьере в промежуточных зонах. Наши расчеты (табл. 4) показывают, что при этом U во всех зонах ведет себя, как элемент подвижный, склонный к рассеянию, по величине коэффициента геохимической подвижности он, действительно, близок к Mn, Ni, Co, Cr, V, Mo, а также Ba [16]. Доля вынесенного из разных зон урана составляет 25–42% (0,11–0,19 г/м³), будучи в абсолютном выражении максимальной в каолиновой зоне, хотя динамика выноса, скорее всего, от нижней зоны к верхней изменялась. Характер геохимических показателей, а также соотношение вынесенного урана определяется также частичным (временным) осаждением элемента в нижних зонах коры на фоне общего выноса.

Таблица 4. Поведение урана в коре выветривания гранитов Украинского щита (в основу расчетов положены данные Ю.Г. Герасимова и др. [5])

Зоны коры выветривания	Объемный вес, г/см ³	Содержание U, 10 ⁻⁴ %	Kк	Ki	Вынесенный U, г/м ³	Вынесенный U, %
1	1,58	0,07	0,58	2,37	0,19	41,7
2	1,81	0,09	0,75	1,89	0,14	25,0
3	2,35	0,08	0,67	1,75	0,11	33,3
4	2,50	0,12	1	1	—	—

Примечание. Зоны коры выветривания: 1 — каолиновая; 2 — гидрослюдисто-каолиновая; 3 — дезинтеграции; 4 — материнских пород. 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 Ti, согласно [16].

Степень насыщенности глинистых минералов ураном различна, как различны и формы вхождения элемента в эти минералы [23]. Основное количество малоподвижного (катионного по В.В. Щербине) U содержится в каолинитах и каолинизированных гидрослюдах с pH среды 5,0–6,5. Подвижный (анионный) U концентрируется гидрослюдами и галлуазитами, которые развиваются в условиях слабощелочной и близкой к нейтральной среде с pH 6,0–9,0. Адсорбция соединений (гидроокислов) урана гидроокислами железа определяется знаком заряда последних [24]. Если гидроокись железа заряжена положительно, она активно осаждает электроотрицательные гидроокислы U⁶⁺ и Mn⁴⁺. Если же гидроокись железа на поверхности имеет преобладающие OH⁻ анионы, т.е. коллоидная частица гидроокиси Fe несет отрицательный заряд, такие лимониты уран не содержат.

Поведение U в водах. Проведенное Ю.Н. Демиховым и Н.А. Викторовой (июль 1978) опробование водных источников (самоизливающихся скважин, колодцев, родников и малых водотоков) района Кировограда (северная степная зона), показало, что 19 источников из 31 характеризуются гидрокарбонатным либо гидрокарбонатно-сульфатным составом вод (в одном колодце вода определена как гидрокарбонатно-хлоридная). Воде остальных 12 источников присущ сульфатный, хлоридный или смешанный состав. Из катионов преобладающим развитием пользуется Ca (17 источников), менее характерен Na (10), Mg установлен только в 4 (в 3 из них воды хлоридные). Эти материалы подтверждают проявленность в этом районе черт как лесостепного, так и степного ландшафтов [13]. Значения pH вод лесостепной и степной зон (в границах, показанных Б.Ф. Мицкевичем) определены Ю.Н. Демиховым для 89 проб в пределах 5,0–8,0. В среднем pH вод степного ландшафта несколько выше по сравнению с лесостепью: 6,6 по 42 источникам и 6,1 по

47 источникам соответственно. Щелочные воды с рН 7,5–8 установлены в реках Южный Буг, Черный Ташлык, Ингулец и ряде колодцев по южному (более засушливому) обрамлению урановорудного района, а также вблизи Ватутинского месторождения, всего 8 источников.

Содержание дейтерия, судя по измерениям δD воды 167 источников района, меняется в очень широком диапазоне (-101...-54, в среднем -82,7‰). Установленная тенденция облегчения воды по дейтерию в ряду поверхностные водотоки – колодцы глубиной 2–35 м – скважины глубиной до 350 м может быть объяснена двумя эффектами: испарением части влаги на поверхности и/или запаздывающим водообменом на глубине. То и другое следует учитывать при гидрогеохимическом мониторинге района. Важно отметить отличие щелочных вод по изотопному составу водорода. Так, среднее значение $\delta D H_2O$ (‰) указанных 8 источников с рН 7,5–8 равно -74,7 (-88...-62). Нейтральные и кислые воды (рН 5–7) остальных 78 источников характеризуются в среднем более легкой (по водороду) водой: -82,6 (-101...-54); разница между нейтральными (6–7) и кислыми (4,5–5) водами не существенна.

Интерес представляет изотопное сравнение современных вод с водой флюидных включений урановорудных альбититов (например Ново-Константиновского месторождения [22]), которое демонстрирует значительную эволюцию последней в сторону усиления ее метеорности. Значения $\delta^{18}O$ изменяются в пределах: от +2,8...-2,6 до -12,0...-25,2‰ при значениях δD -90...-40‰. Температура гомогенизации включений в минералах альбититов при этом существенно снижается: от 420–350 до 116–53° С. Тем самым, возможно, подтверждается общая тенденция эволюции урановых систем с усилением гипергенных факторов. Иными словами, вода, которая (в составе флюида) участвовала в формировании ураноносных альбититов, затем становится одним из основных факторов их разрушения.

Концентрация U в подземных и поверхностных водах окрестностей Кировограда, по данным тех же исследователей, варьируется в пределах $1-34 \cdot 10^{-6}$ г/л с двумя исключениями. В пробе из водотока в верховьях р. Ингул (с. Подгайцы) количество U снижается до 0,6; в пробе из скв. 1016 (г. Кировоград) оно повышается до 228 ($2,28 \cdot 10^{-4}$ г/л). Полученные результаты соответствуют сведениям о фоновой радиоактивности трещинных вод Украинского щита, опубликованным ранее А.Б. Туктаровой [7], согласно которым содержание урана (10^{-6} г/л) повышается от 1–5 в Полесье до 10–50 в центральной части щита и далее до 50–100 в Среднем Приднепровье и Приазовье. Основные факторы, определяющие такую закономерность, это условия питания подземных вод (снижение количества атмосферных осадков и увеличение испарения) и изменение их состава (от гидрокарбонатно-кальциевого с общей минерализацией 0,1–0,5 г/л через сульфатно-гидрокарбонатный с минерализацией 1–2 г/л до хлоридно-сульфатного с минерализацией 2–5 г/л). При этом отмечается отсутствие четкой количественной зависимости содержания урана в водах от таковых в породах. Тем не менее, судя по отдельным графикам А.Б. Туктаровой, на наш взгляд, можно говорить об отчетливом повышении количества U в водах, связанных с графит-содержащими гнейсами центральной части щита (в районе урановых месторождений) по сравнению с Полесьем и Приднепровьем. Весьма слабо, но проявлено увеличение содержания U и в водах мигматизированных серых гранитов, а также кировоград-житомирских гранитов этого района.

Важнейшей гидрогеологической особенностью района урановорудных альбититов является формирование грунтовых вод в пределах главного водораздела систем рек Днепр – Южный Буг с питанием водоносных горизонтов палеогена водами четвертичных (плиоценовых) песчано-глинистых отложений. Содержание U в водах четвертичных отложений степной ландшафтной зоны достаточно высокое (в среднем $12 \cdot 10^{-6}$ г/л, данные В.А. Шумлянського, Е.Г. Суцук и др. [3]). В трещинных водах количество урана увеличивается по мере продвижения вод от водораздельных участков ($10 \cdot 10^{-6}$) к областям транзита и местам разгрузки ($30 \cdot 10^{-6}$ г/л). В участках развития коры выветривания, особенно по породам с повышенным содержанием урана, концентрация его в трещинных водах повышается в среднем до $70 \cdot 10^{-6}$, достигая $(150-300) \cdot 10^{-6}$ г/л; т.е. возрастает в 6–25 раз по сравнению с содержанием в водах четвертичных отложений.

Исследование форм нахождения урана в пластовых водах с рН 5,8–8,36, Eh от -0,07 до +0,5 в и общей минерализацией 0,6–3,7%, при температуре от 0 до 30° С, циркулирующих среди гранитов, известняков и терригенных осадочных пород, свидетельствует, что в обычных слабокислых, нейтральных и слабощелочных подземных водах разного характера минерализации преобладают анионные формы нахождения урана в виде ди- и трикарбонатуранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}]$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]$ [11]. Количественно такие комплексы составляют от 84 до 100%; в песках и гранитах заметную роль (9–16%) может играть гидроксокомплексное соединение $[\text{UO}_2\text{OH}^+]$; в других примерах количество его ничтожно (0–5%). Концентрации сульфатных и хлоридных комплексных ионов в таких водах не имеют заметного значения — их можно не учитывать даже в сульфатных и хлоридных водах.

Осаждение урана из пластовых вод происходит при разрушении уранилкарбонатных комплексов в результате окислительно-восстановительных реакций. Величина Eh начала осаждения колеблется от 0 до -0,2 в зависимости от концентрации урана в растворе, величины и характера общей минерализации воды, а также от величины рН и концентрации HCO_3^- -иона. Смена окислительных условий восстановительными сопровождается резким уменьшением Eh подземных вод от высоких положительных значений (+0,5...+0,07 в) до отрицательных (-0,08 в) и таким же резким снижением в воде количества урана. Расчетная величина Eh (равновесная с твердой фазой UO_2) при этом везде отрицательная (-0,03...-0,2 в) [11]. По данным И.Г. Минеевой [12], аналогичным образом изменяется окислительно-восстановительный потенциал современных подземных вод урановорудных альбититов. Среди рудничных вод, которые находятся в контакте с минералами, содержащими элементы переменной валентности (в основном Fe), по величине Eh выделяются: окислительные (+0,05...+0,25 в); восстановительные (-0,05...-0,24 в) и переходные — от слабоокислительных (0...+0,05 в) до слабовосстановительных (0...-0,05 в).

Хорошими сорбентами урана, как отмечалось выше, являются глинистые минералы, органические вещества (в том числе в почвах), фосфориты (например, внесенные в почвы соответствующие минеральные удобрения), сульфиды, а также электроположительные гидроокислы железа. Прекрасно трассирует структурные ловушки, резервуары накопления урана, карбонатное вещество.

Поверхностные месторождения урана

Ландшафтно-геохимические условия локализации. Урановорудный район Кировоградского мегаблока, располагаясь в области перехода между лесостепной и степной ландшафтно-геохимическими зонами [13], в климатическом и геоморфологическом отношении приближается к «сухому поясу» Канады (долина Оканаган), где широко развиты единственно рентабельные в Канаде (из числа поверхностных) «молодые» месторождения урана [8]. Сравнимые районы характеризуются переходом от постгляциальных условий с повышенной обводненностью к относительно сухим условиям семиаридного ландшафта со скудной растительностью и всхолмленным долинным рельефом. В Канаде молодые месторождения урана найдены на площадях как семиаридного климата, так и вечной мерзлоты; известны такого рода месторождения и рудопроявления и в различных частях Кировоградского блока [3, 7].

Гидрогеохимические характеристики ураноносных вод обоих районов также близки. Значения рН различных водных источников южной лесостепной и северной степной зон Украинского щита по нашим данным (всего 90 источников) составляют 5,0–8,0; для речных вод изученных канадских площадей они равны 6,0–8,8 [8]. Фоновые содержания U (10–5 г/л) в водах оцениваются величинами: для канадских площадей — 0,002–4,38; для центральной части Украинского щита — 0,1–5,0 [7]. Воды «сухого пояса» Канады чаще характеризуются щелочной реакцией со значениями рН > 7,5 при повышенном содержании бикарбонатов, а также аномально высокими концентрациями U — как правило, $0,5\text{--}30 \cdot 10^{-5}$ г/л и более. В пределах Кировоградского блока рН вод степного ландшафта (в среднем 6,6) повышается по сравнению с лесостепью (6,1); щелочные же воды с рН = 7,5–8,

как отмечалось выше, установлены в источниках по южному (более засушливому) обрамлению урановорудного района. Существенно гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-сульфатный состав вод в районе г. Кировограда (Севериновское, Мичуринское месторождения) преобладает. Концентрация U (10–5 г/л) в источниках этого района составляет 0,06–3,4, достигая 22,8 в подземных водах месторождения. Значительный интерес представляют, тоже указанные выше, факты увеличения количества урана в трещинных водах по мере их продвижения от водораздельных участков к областям транзита и местам разгрузки, а также в водах коры выветривания ураноносных пород. Справедливо отметить, что содержание U в водах района ураноносных альбититов соответствует таковому вод большинства урановых месторождений, как эндогенных, так и экзогенных [18], как и указание на наличие ураноносных поверхностных и грунтовых вод во всех климатических зонах [2].

Источники урана. В районе ураноносных альбититов докембрийский фундамент Украинского щита сложен, в основном, новоукраинскими и кировоградскими гранитами, вмещающими их гнейсами ингуло-ингулецкой серии, а также различными продуктами их гранитизации (мигматиты, аплит-пегматоидная лейкосома и др.). В северной части района широко проявлены граниты рапакиви Корсунь-Новомиргородского плутона. Содержание U (г/т) в этих породах составляет в среднем от 2,1 в гнейсовых толщах до 3,2–3,5 в продуктах их гранитизации, кировоградских гранитах и гранитах рапакиви; новоукраинские граниты характеризуются пониженной ураноносностью (1,9) [1]. По другим данным [4] первично кластогенным породам нижнего протерозоя на Украинском щите присущи повышенные и дифференцированные концентрации урана: в среднем 4,4 г/т при кларке для Кировоградского блока — 2,7 г/т. Количество легкоизвлекаемого урана в породах амфиболитовой фации метаморфизма изменяется от 10–12% в метатерригенных разностях (гнейсах) до 20–25% в гранитоидах. Непосредственно в урановорудных полях (при общей значительной зараженности ураном) концентрация его в кристаллических породах (табл. 1) варьируется в самых широких пределах — от первых г/т до промышленно значимых (0,03–1,11% по нашим образцам). Доля подвижного урана, судя по формам его, охарактеризованным выше, также может быть весьма изменчивой. Особенно высокой она может быть в участках эпигенеза — диафтореза (зеленосланцевая фация метаморфизма), щелочного метасоматоза и гипергенеза. В частности, количество урана, вынесенного из разных зон коры выветривания гранитов и мигматитов района, оценивается в 25–42% (табл. 4). Степень тектонической нарушенности кристаллических пород, сопровождаемой глубинной циркуляцией подземных вод, достаточно высока, особенно в пределах урановорудных тектоно-метасоматических зон. Карбонатная составляющая также фиксируется, начиная от присутствия в составе гнейсового эдукта скарноидной (мергелистой) составляющей и заканчивая участием карбонатов в диафторитовых, альбититовых, продуктивных и пострудных ассоциациях.

Молодые ураноносные отложения Канады [8], в основном, перекрывают интрузивные породы докембрийского фундамента типа гранодиоритов — порфириовидных гранитов (U 2,3–7,3 г/т). Обогащены ураном (14,6–18,8 г/т) сиениты, аляскиты, некоторые разновидности гранитов, а также небольшие рудные зоны с содержанием U в несколько сот г/т и выше. Количество подвижного урана в указанных разновидностях пород составляет 0,009–0,451 г/т или 0,4–2,4% от общего содержания. Важно отметить наличие молодых концентраций урана также в отложениях, перекрывающих гранодиориты, кварцевые диориты, монцониты с низким содержанием как общего (0,4–1,8 г/т), так и подвижного (доля 0,2–1,3%) урана. Значимыми факторами формирования таких месторождений исследователи [8] считают степень тектонической нарушенности кристаллических пород; наличие глубоко проникающих систем циркуляции подземных вод и карбонатного изменения, способствующего обогащению подземных вод бикарбонат-ионом.

Таким образом, в обоих сравниваемых районах оказываются налицо все факторы, способствующие мобилизации, переносу и возможной концентрации урана.

Типы поверхностных месторождений. Согласно исследованиям кайнозойских покровных отложений Украинского щита с точки зрения их ураноносности (В.А. Шумлянский, Е.Г. Сушук и др. [3]), большинство поверхностных концентраций приурочено к обогащенным растительной органикой отложениям бучакской свиты среднего эоцена. Бучакский горизонт, как показано выше, также контролирует положение участков уранового обогащения и в зоне гипергенеза Новоконстантиновского месторождения.

В составе отложений бучакской свиты выделяется речной, озерно-болотный и лагунно-лиманный фациальные комплексы. Наиболее распространены (и ураноносны) аллювиальные фации, выполняющие эрозионно-тектонические палеодолины и представленные гравийно-песчано-глинистым материалом с линзами бурого угля общей мощностью 2–20 м. Почти всегда они "запечатаны" сверху лиманно-лагунными отложениями, которые более продуктивны в восточной части щита. Озерно-болотные фации (наименее ураноносные), наоборот, характерны для северо-западной части щита.

В качестве важнейших факторов «молодого» уранового рудообразования отмечаются: гидрогеологический режим грунтовых вод, содержание урана в кристаллических породах и коре выветривания областей питания; проявление гидрогеохимической зональности, согласно которой кислородсодержащие ураноносные воды внизу по потоку сменяются сероводородными с количеством U на порядок ниже и с которой связано формирование эпигенетической зоны окисления; распространение урановых залежей до абсолютных отметок, соответствующих урзуводу основной водной артерии, что свидетельствует о формировании этих залежей именно потоком грунтовых вод. Эпигенетическая зональность, имеющая не только генетическое, но и прогнозно-поисковое значение, в полном виде представлена тремя зонами: (1) окисления (поверхностного, грунтового, пластового), (2) уранового оруденения — ниже зоны грунтового окисления или на выклинивании грунтового-пластового окисления и (3) неизменных пород. Рудные залежи имеют форму пластов, линз, роллов. Содержание U в системе серые (неизменные) песчаники и пески, обогащенные органикой → желто-бурые пески зон грунтового и грунтового-пластового окисления → черные (рудные) пески, песчаники, глины составляет 2,0–8,5; 1,6–12,0 и 13,3–355,5 г/т соответственно. Концентратором U в рудах в основном является углистое и глинистое вещество; в небольших количествах установлены урановая чернь, U-содержащие лейкоксен и гидроокислы Fe, а также сульфиды — марказит, пирит, мельниковит, бравоит, виоларит, иордизит. Элементы-спутники U представлены Mo, Re, Se, V, Ni, Co, Zn, Cu, Pb.

Из числа проявлений урана в аллювиальных отложениях бучакской свиты, развитых по южному обрамлению ураноносных альбититов, т.е. вдоль южного склона главного водораздела, важнейшими являются Сафоновское (25 млн лет), Братское (от 1–2 млн до 10–20 тыс. лет), Христофоровское, Садовое месторождения, а также Вербовецкое рудопроявление (2,4 млн лет); изотопный возраст урановых руд приведен по данным ГПП «Кировгеология». Начало эпигенетических инфильтрационных процессов относится к предкиевскому и предсарматскому (миоценовому) времени; наиболее широкое их развитие приходится на конец плиоцена — начало четвертичного периода. Исследование современной гидрогеохимической зональности указывает на формирование U оруденения и в настоящее время [3]. Наблюдаются также и обратные явления (разрушения), связанные с окислением рудных тел при понижении базиса эрозии в процессе поднятия щита и формирования современной речной сети, не совпадающей с палеодепрессиями.

В районе долины Оканаган (Канада) установлены озерно-плайеовые и аллювиальные месторождения [8].

Озерно-плайеовые концентрации связаны с солеными озерами, замкнутыми (окислительной и восстановительной фаций) либо циклично замыкающимися. Фундамент указанных месторождений сложен интрузивными породами, а накопление урана контролируется рельефом и уровнем испарения. Окислительные фации формируются в мелких бассейнах щелочных вод с высокой концентрацией солей; уран (до 2000 г/т) накапливается на поверхности; периодическое (летом) высыхание способствует ветровой эрозии. Восстановительные фации отличаются гиперсоленным профилем. На границе поверхностной сульфатной рапы с подстилающими глинами с гипсом и мергелистых песков на глу-

бине 2–4 м проявлены бактерии, фиксирующие серу. Уранил-карбонатные комплексы, содержащиеся в подземных водах, быстро разрушаются при подкислении среды и/или в условиях восстановления бактериями; в результате происходит сравнительно гомогенное обогащение ураном (до 1000 г/т) осадков по всей толще, но преимущественно в нижней части профиля. В циклично замыкающихся (соленых и солоноватых) бассейнах, т.е. в щелочных условиях, периодические поступления пресных вод приводят к появлению слоев, обогащенных органическим веществом, глиной и мергелем. Уран в них не всегда связан с прослоями, обогащенными органикой, возможно, в большей степени он контролируется восстановительными условиями в поровых водах, возникающими в процессе созревания органического материала. В некоторых случаях, в заболоченных водоемах, отмечаются признаки латерального движения грунтовых вод через определенную (геохимическую) ловушку. Количество урана при неравномерном распределении по профилю повсеместно повышено (50–1000 г/т).

Аллювиальные концентрации относятся к речным долинам и поймам. Среди ураноносных отложений выделяется несколько типов. Отложения бассейновых коллекторов в верховьях долин или у их бортов; насыщение их ураном происходит в местах разгрузки восходящих грунтовых вод, именно в зонах обогащенных органикой почв за счет испарения или катионного поглощения. Наиболее высокие содержания урана (более 1000 г/т) сосредоточены в поверхностном горизонте (до глубины 3 м). Болотные фации формируются в результате частичного подпруживания долины или как следствие ледниковой деятельности при отсутствии дренажа. Уран привносится грунтовыми водами (пресными или щелочными) и фиксируется, главным образом, органическим веществом в виде залежей, имеющих форму языков или роллов, в нижних частях профилей. В пойменных отложениях (русла, старицы, прирусловые валы, пойменные луга, дельтовые фации) как крупных зрелых рек, так и небольших меандрирующих, обнаружены значительные, но довольно рассеянные концентрации урана. Везде уран привносится грунтовыми водами в профиль обломочных осадков (алеврит, песок, гравий), обогащенных органическим веществом, с последующим осаждением этим веществом (+ катионный обмен). Содержание урана во всех перечисленных типах достигает 1000 г/т.

По имеющимся данным [8] ни в одном поверхностном месторождении долины Оканган не установлено урановых минералов, скорее всего уран свободно связан с органикой и глинами и поэтому легко повторно мобилизуется. Кроме U, в большинстве случаев отмечаются концентрации Mo, в отдельных месторождениях — Se, но характерно отсутствие V.

Значения коэффициента радиоактивного равновесия на ряде объектов Канады и западной части США свидетельствуют о молодом возрасте месторождений — 0,1–0,75 млн. лет, часто они моложе 12 тыс. лет [15].

В генетическом плане общим для всех поверхностных месторождений урана (Украины, Канады и других районов мира) является непрерывность процесса их формирования [3, 15]. Перенос урана на путях транзита от источника до вмещающих пород происходит в окислительной обстановке (в основном в форме карбонат-уранильных комплексов) с возможным фиксированием в виде временных концентраций, например, в определенных горизонтах коры выветривания на восстановительных барьерах, и повторной мобилизацией. Для этих условий вообще характерны эпигенетические концентрации урана, контролируемые кислородной геохимической зональностью — пластовой в осадочном чехле или трещинной в породах фундамента, в том числе в урановых альбититах. В осадочных породах чехла накопления урана могут образоваться уже в ходе седиментогенеза и раннего диагенеза, впоследствии разрушаясь или преобразуясь с перемещением вниз по водному потоку. В породах фундамента такие образования характеризуются сложной вертикальной геохимической зональностью, определяемой особенностями тектонических зон, а также базисом древней и современной эрозии. Они трудноотличимы от эндогенных гидротермальных продуктов, в частности, если их проявления пространственно совпадают с альбититовыми месторождениями.

Основные причины осаждения урана из грунтовых вод (разрушения карбонат-уранильных комплексов) это: наличие восстановительных барьеров (уровень грунтовых вод, смена эдукта или расходование кислорода во время транзита), проявление эффектов испарения на поверхности или смешения вод, а также сорбционные процессы в благоприятных породах (зрелая органика, глинистые минералы, фосфориты, гидрокислы железа).

Некоторые прогнозно-поисковые рекомендации. Подчеркнем, что мы рассматриваем поверхностные (молодые) накопления урана в современном научном понимании [10]. Более древние эпигенетические его концентрации в настоящей разработке не анализируются. В соответствии с поставленной целью, нами также ограничен район возможного образования таких концентраций районом развития ураноносных альбититов Кировоградского блока.

Важнейшей особенностью таких концентраций является то, что «молодой» уран почти не сопровождается дочерними продуктами и, следовательно, не проявлен радиоактивными аномалиями [8]. Авторы называют некоторые исключения из этого правила: резкое поверхностное обогащение, сопровождающееся обезвоживанием; прямое осаждение из природных водных источников. Хотя при поверхностном обогащении ураном до 2000 г/т даже менее 2% равновесия с дочерними продуктами оказывается достаточным для обнаружения урановых руд сцинтиллометрами, тем не менее, в большинстве случаев при поисках молодых концентраций требуется применение нестандартной методики.

Основные региональные критерии их поисков включают: наличие ураноносных пород в областях питания пластовых вод; широкое развитие U-содержащих трещинно-грунтовых вод и направленный их сток от источников питания к местам разгрузки; наличие в фундаменте палеодепрессий, содержащих отложения благоприятных литолого-фациальных комплексов пород и водоупорных отложений, их перекрывающих; размещение этих отложений выше уровня региональных дрен.

С точки зрения климатических, геоморфологических, гидродинамических и гидрогеохимических условий, а также потенциальных источников урана Кировоградский блок представляется весьма перспективным именно для поисков поверхностных молодых его концентраций. Этот вывод вполне подтверждается сопоставлением материалов по Канадскому и Украинскому щитам. Перспективной зоной поисков таких концентраций можно считать южное обрамление района альбититовых месторождений, а именно, левобережье Южного Буга в сочетании с его левыми притоками — Синюхой, Ингулом и Ингульцом. Эта гидрогеологическая система определяет участки, где благоприятно сочетаются места разгрузки обогащенных ураном подземных вод, степень аридности климата со щелочной реакцией грунтовых вод и наличие среди покровных фаций пород-осадителей. Мы имеем в виду не только бучакские отложения в сочетании с региональным водоупором — глинами киевской свиты, но также и другие возможные ловушки, от черных лагунно-озерных песков аптского водоносного горизонта (на южном склоне Украинского щита) до современных кокколитовых илов, где содержание U может превышать количество его в воде на несколько порядков. Протяженность зоны транзита здесь достигает десятков километров, что является весьма благоприятным фактором; разгрузка подземных вод может происходить по разрывным нарушениям, в том числе, например, в среднем течении р. Ингул с урезом воды +20 м (абсолютная отметка).

Выводы

1. Содержание урана на изученных месторождениях приблизительно одинаковое (в среднем, г/т): от 4,8–15,9 во вмещающих породах и 13,0–25,1 в безрудных альбититах до 80,3–197,7 в слабрудных альбититах и 835,0–2409,6 в кондиционных рудах. Различие концентрации урана в оруденелых и рудных альбититах (бортовое содержание) взято по величине 300 г/т, т.е. значительное количество металла при разработке месторождений уйдет в отвалы. Особо следует подчеркнуть возможное наличие в рудных зонах регенерированных локальных проявлений урана и сопутствующих элементов, не связанных с альбититами, например рудопроявление Обгонное на северном фланге Мичуринского поля. Здесь в Bi-U рудах содержание U в тектонической глинке достигает ураганного — около 15,5%, в полосе 10–20 см от рудной жилы количество U составляет 0,03–0,05%, т.е. соизмеримо с промышленным. Учитывая ориентированность поисково-разведочных и эксплуатационных работ на альбититы, такие концентрации могут также попадать в отвалы.

2. Среди форм нахождения U в рудной массе выделены: уран собственных (первичных и вторичных) минералов, высокорadioактивных акцессорных минералов, рассеянный в породообразующих минералах и мобилизованный вторичными процессами. Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, среди перечисленных форм, отсутствуют те, в которых U сохранял бы полную инертность: даже такие акцессорные минералы как циркон и монацит обнаруживают признаки регенерации с перераспределением урана. Во-вторых, значительная часть урана во всех блоках пород, подлежащих эксплуатационной выемке, может быть отнесена к «подвижной», т.е. обладает достаточно высокой миграционной способностью. Эта форма может быть источником загрязнения подземных и поверхностных вод и почв. Но она может извлекаться, увеличивая полезный выход рудного урана, при использовании технологий выщелачивания, либо формировать вторичные (молодые) концентрации.

3. Гипергенез, проявленный на всех изученных объектах, сопровождается как выносом урана (до 42%) из каолиновой зоны коры выветривания, так и накоплением его в зоне обогащения. На Новоконстантиновском месторождении установлено два таких участка (обогащения): в подошве бучакских покровных (угленосных) отложений и в подошве коры выветривания ниже уровня грунтовых вод вместе с сидеритом. Поведение урана и других элементов с переменной валентностью характеризуется сходными чертами, а именно: выносом из зоны окисления и относительным временным накоплением на восстановительном барьере в промежуточных зонах, чаще в каолин-гидрослюдистой. Показательным для участков проявления гипергенных процессов является нарушение равновесия U-Pb систем: верхним зонам присущ избыток радиогенной добавки Pb, тогда как с глубиной, за счет привноса урана сверху из зоны окисления, все более растет дефицит ^{206}Pb .

4. Содержание урана в подземных и поверхностных водах района Кировограда варьирует от 0,6 до $228 \cdot 10^{-6}$ г/л; максимальное его количество определено в пробе воды из самоизливающейся скважины в самом Кировограде. Значения рН в дождевой, лесостепной и северной степной зонах блока по нашим данным составляет 5,0–8,0. Щелочные воды с рН 7,5–8 установлены по южному обрамлению урановорудного района; эти воды в среднем отличаются повышенным содержанием дейтерия: $\delta D = -74,7\%$. Среднее значение δD нейтральных и кислых вод (рН 5–7) составляет $-82,6\%$. Преобладающими формами миграции U в водах разного характера минерализации, по-видимому, являются анионные формы в виде ди- и трикарбоната урана $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Существенно гидрокарбонатный состав вод непосредственно в районе г. Кировограда зафиксирован в большинстве источников.

5. С точки зрения климатических, геоморфологических, гидродинамических и гидрогеохимических условий, а также потенциальных источников урана Кировоградский блок представляется весьма перспективным для поисков поверхностных молодых концентраций урана. Этот вывод вполне подтверждается сопоставлением материалов по Канадскому и Украинскому щитам. Перспективной зоной поисков таких концентраций можно считать южное обрамление района альбититовых месторождений, а именно, левобережье

Южного Буга в сочетании с его левыми притоками — Синюхой, Ингулом и Ингульцом. Эта гидрогеологическая система определяет участки, где благоприятно сочетаются места разгрузки обогащенных ураном подземных вод, степень аридности климата со щелочной реакцией грунтовых вод и наличие среди покровных фаций пород-осадителей. При этом, имеются в виду не только отложения бучакской свиты, но также и другие ловушки, с учетом отечественного и зарубежного опыта. В работе с поверхностными концентрациями следует учитывать, что «молодой» уран почти не сопровождается дочерними продуктами и, следовательно, может не проявиться радиоактивными аномалиями. Поэтому для поисков таких концентраций может потребоваться применение нестандартной методики.

1. Белевцев Я.Н., Егоров Ю.П., Титов В.К. и др. Средние содержания урана и тория в главнейших типах горных пород Украинского щита // Геол. журнал. — 1975. — 35, вып. 4.
2. Бойл. Д.Р. Генезис поверхностных месторождений урана. Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва: 1987. — Вып. 38. — С. 64–83.
3. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. редакторы Я.Н. Белевцев, В.Б. Коваль. Киев: Наук. Думка, 1995. — 396 с.
4. Геология и генезис месторождений урана в осадочных и метаморфических толщах. Москва: Недра, 1980. — 270 с.
5. 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.
6. Ємець О.В., Пономаренко О.М., Кюні М. та ін. Мінералого-геохімічні особливості та вік уранового зруденіння альбітитів Кіровоградського блоку на прикладі Новокостянтинівської урановорудної ділянки (Новоукраїнський гранітний масив, Український щит) // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 2. — С. 102–110.
7. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. Отв. редактор Я.Н. Белевцев. Киев: 1968. — 763 с.
8. Калберт Р.Р., Бойл. Д.Р., Левинсон А.А. Поверхностные месторождения урана в Канаде. Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва: 1987. — Вып. 38. — С. 83–105.
9. Копченко Е.В., Авдонин А.С., Сидоренко Г.А. и др. К вопросу о ненадкевите // Зап. Вессоюз. минерал. о-ва. — 1977. — Ч. 106, вып. 4. — С. 387–395.
10. Кудрявцев В.Е., Корнеева Н.П., Титова Р.С. Поверхностные месторождения урана. Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва: 1987. — Вып. 38. — С. 9–37.
11. Лисицин А.К. О формах нахождения урана в подземных водах и условия его осаждения в виде UO_2 // Геохимия. — 1962. — № 9. — С. 763–769.
12. Минеева И.Г. Минералого-геохимические аспекты формирования ураноносных альбититов докембрия // Сов. геология. — 1986. — № 3. — С. 87–93.
13. Міцкевич Б.Ф. Геохімічні ландшафти Українського щита. — Київ: Наук. думка, 1971. — 174 с.
14. Наумов Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. Москва: Атомиздат 1978. — 213 с.
15. Оттон Дж. К. Поверхностные месторождения урана: обзор и выводы. Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва: 1987. — Вып. 38. — С. 38–49.
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). Изд-во МИНГЕО Украины. Киев. 1985. — 60 с.
17. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Ленинград: Недра, 1974. — 231 с.
18. Токарев А.Н., Куцель Е.Н., Попова Т.П. и др. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. — Москва: Недра, 1975. — 255 с.
19. Фомин Ю.А. Некоторые закономерности распределения радиоактивных элементов в минералах вулканических пород // Геол. журн. — 1988. — 48. — № 6. — С. 79–83.
20. Фомин Ю.А. Генетическое соотношение золотого и уранового оруденения Кіровоградської тектоно-метасоматической зоны. Геохімія та екологія. — Київ. — 2006. — Вип. 12. — С. 11–18.
21. Фомин Ю. А., Деміхов 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., Деміхов Ю.Н., Лазаренко Е.Е. Особенности рудообразующего флюида Новоконстантиновского месторождения урана (Украинский щит) // Доп. НАН України. — 2009. — № 4. — С. 130–136.
23. Шалмина Г.Г. Естественные радиоактивные элементы в профилях выветривания каолинитового и гидрослюдистого типов гумидного пояса (на примере Урала и Сибири). Автореферат кандидатской диссертации. Новосибирск, 1971. — 23 с.
24. Щербина В.В. Основы геохимии. Москва: Недра, 1972. — 296 с.

Фомін Ю.О., Деміхов Ю.М., Суцук К.Г. СИСТЕМА УРАНОНОСНИХ АЛЬБІТИТІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНЕ ДЖЕРЕЛО ПОВЕРХНЕВИХ РОДОВИЩ УРАНУ ТА/АБО ТЕХНОГЕННІ НЕБЕЗПЕКИ.

Розглянуто особливості поведінки урану у системі: докембрійські ураноносні альбітиту та вміщуючі їх породи Кіровоградського мегаблоку — мезокайнозойська зона гіпергенезу — сучасні підземні і поверхневі води. На основі проведеного дослідження та порівняння цього району Українського щита зі схожим ураноносним районом Канадського щита проведено оцінку перспектив утворення у межах блоку поверхневих уранових концентрацій. Отримані дані пропонується використовувати для прогнозування і пошуку поверхневих родовищ та вивчення техногенних ризиків.

Fomin Yu.A., Demikhov Yu.N., Sushchuk K.G. SYSTEM OF URANIUM-BEARING ALBITITES AS SOURCE OF POTENTIAL SURFICIAL URANIUM DEPOSITS AND/OR TECHNOGENOUS DANGER.

The peculiarities of uranium behavior at the system: Precambrian uranium-bearing albitites and host rocks at Kirovograd mega block — Meso-Cainozoic zone of hyper genesis — present-day underground and superficial waters were examined. On the base of present investigation and comparison of this region of Ukrainian Shield with like uranium-bearing region of Canada Shield the perspectives of surficial uranium deposit forming were estimated. The received data should be used for prognosis and search of surficial deposits and researching of technogene safety.

М.А. Ярощук¹, В.Д. Мякшило², А.В. Вайло¹

¹Институт геохимии окружающей среды

²КП «Кировгеология» Минприроды Украины

УРАНОНОСНОСТЬ ПРИАЗОВСКОГО БЛОКА И ЮЖНО-ДОНБАССКОЙ ПРИРАЗЛОМНОЙ ВПАДИНЫ

Рассмотрено геологическое положение и состав уранопроявлений в породах докембрийского фундамента Приазовского блока, а также уранопроявлений, сосредоточенных в фанерозойских осадочных породах и магматических комплексах Южно-Донбасской вулcano-тектонической впадины.

Приведены сопоставления изученных уранопроявлений с более изученными типами уранопроявлений и месторождений урана Украинского щита и его обрамления. Показана возможная связь уранонакопления с определёнными геологическими процессами.

Геологическое строение Приазовского блока Украинского щита (УЩ) и Южно-Донбасской приразломной впадины (Волновахской зоны), ограничивающей этот блок с северо-востока, достаточно хорошо изучено. В многочисленных публикациях приведены данные о пликативных и дизъюнктивных структурах, метаморфических, ультраметаморфических, магматических и осадочных формациях и комплексах, редкометалльных, полиметаллических, железорудных проявлениях и месторождениях. Менее изучены и охарактеризованы проявления урана. В период 1954–1964 годов работы по выявлению и изучению уранопроявлений проводились КП «Кировгеология», которые привели к установлению ряда точек урановой минерализации в породах докембрийского фундамента. В 1956 г. Приазовской экспедицией Украинского геолуправления при попутных поисках урана было открыто Николаевское торий-урановое месторождение в базальных горизонтах девона Южно-Донбасской впадины. В последние годы КП «Кировгеология» проведены прогнозно-геологические работы на уран масштаба 1:50 000.

Генетическая природа конкретных уранопроявлений недостаточно изучена, связь уранонакопления с конкретными геологическими процессами не вполне ясна, природа торий-уранового оруденения Николаевского месторождения спорна. Существующая степень изученности затрудняет типизацию уранопроявлений, определение предпосылок их поисков и поисковых критериев.

Геологическое строение

В фундаменте Приазовского блока среди гранитоидов развиты разновеликие фрагменты пород западно-приазовской и центрально-приазовской серий, метаморфизованные в гранулитовой фации и диафторированные в амфиболитовой фации. Достаточно детально расчленены комплексы магматических пород [9]. Среди них выделяются эндербиты и базит-ультрабазиты Новопавловского, диориты, тоналиты и трондьемиты Гайчурского и Добропольского комплексов палео- и мезоархея (более 2,8 млрд. лет). Комплексы неархея (2,8–2,1 млрд. лет) представлены эндербитами и чарнокитами Токмакского, плагиогранитами Шевченковского, базитами и ультрабазитами Мангушского, сиенитами Старобогдановского, диоритами, тоналитами и плагиогранитами Осипенковского комплексов. Для геохимической специализации указанных комплексов характерны P3Э, Cr, Ni, Sr, Nb, Cu, Zn, Pb, Pt.

В палеопротерозое (2,1–2,0 млрд. лет) сформировались тоналиты и диориты Обиточненского, лейкограниты Анадольского, граниты Салтычанского, карбонатиты и сиениты Черниговского, сиениты, граниты и габбро Хлебодаровского комплексов. Для пород Анадольского комплекса характерна интенсивная калишпатизация. В палеопротерозойских комплексах геохимическая специализация более разнообразна, наряду с Co, Ni, Ti, Cr, Nb, присутствуют Cu, Pb, Zn, Zr, P, P3Э, акцессорные минералы — монацит, циркон, апатит, ортит, содержащие изоморфную примесь урана.

Породы палео- и мезоархейских комплексов содержат реликты метаморфитов западно-приазовской серии и приурочены к антиклинальным структурам (блокам?). Породы палеопротерозойских комплексов слагают разного размера массивы в антиклинальных структурах и содержат реликты метаморфитов западно-приазовской и центрально-приазовской серий, гранитоидов палео- и мезоархейских комплексов. Черниговский комплекс приурочен к северо-восточной зоне разломов, Осипенковский находится в северо-западной Сорокинской зоне.

В мезопротерозое и фанерозое (менее 1,8 млрд. лет) фундамент Приазовского блока, особенно восточной его части, подвергался процессам активизации, что выразилось в образовании габбро-сиенитов Кальчикского, нефелиновых сиенитов и ультрабазитов Октябрьского комплексов, редкометальных лейкогранитов Каменномогильского комплекса, в виде небольших массивов, сосредоточенных в северо-восточной Кальмиусской и субмеридиональной Еланчикской зонах разломов. Для пород мезопротерозойских комплексов характерны примеси Nb, Sr, F, P, Ti, Zr, PЗЭ, Zn, Sn, Cu, В, Be, Th, W, отмечен рост содержания урана. К разновозрастным продуктам активизации (вплоть до мезозоя) относятся также породы дайкового комплекса (базиты, кварцевые порфириды, камптониты), сосредоточенные в северо-западных поясах, возможно, отражающих поднятие Мохо.

В девоне сформировались щелочные базит-ультрабазиты Покрово-Киреевского комплекса, для которого характерны Ti, Be, Nb, PЗЭ. В пермо-триасе образовались изометричные тела андезитовых порфиритов, трахидацитов, кварцевых порфиров и сиенит — порфиров, залегающие как в породах фундамента, так и осадочного чехла. Для них характерны проявления Cu, Nb, флюорита [1]. Тела андезитовых порфиритов и сиенит-порфиров в Южно-Донбасской зоне группируются в её северо-западной и юго-восточной частях. Возможно, эти тела являются реликтами крупных (9x15 км²) вулканотектонических структур.

Породы осадочного чехла сосредоточены в Южно-Донбасской (Волновахской) вулканотектонической впадине, развившейся вдоль Волновахской зоны разломов, ограничивающих Приазовский блок на северо-востоке. Снизу вверх породы представлены: гравелитами, песчаниками, сланцами николаевской свиты (белый девон); диабазовыми порфиридами и пирокластами антон-тарамской свиты среднего девона; песчаниками, конгломератами, алевролитами, туфами и сланцами долгинской и раздольненской свит верхнего девона (бурый девон); известняками, доломитами, глинистыми сланцами турнейского и визейского ярусов карбона. С эффузивами антон-тарамской свиты связаны Cu, Co, Mn, Pb.

Ураноносность

В породах докембрийского фундамента проявления урана установлены в пределах Николаевского месторождения, на Павловском, Кальчикском и Мангушском участках (рис.). Их наличие интересно с точки зрения возможных источников урана при образовании фанерозойских уранопоявлений и Николаевского торий-уранового месторождения.

Николаевское месторождение. Непосредственно в Южно-Донбасской зоне в ряде поисковых скважин (№№ 817, 269, 2112, 729), пробуренных на флангах и в центре Николаевского месторождения, урановая минерализация фиксируется в выветрелых гранитоидах докембрийского фундамента, в которых проявлены процессы окварцевания, карбонатизации, серицитизации, ожелезнения, сульфидная минерализация. Установленные локальные содержания урана составляют десятые доли процента, оруденение сосредоточено в участках брекчирования и трещиноватости, представлено настураном и урановыми чернями. В пределах Николаевского месторождения в породах фундамента установлены радиоактивные ореолы субмеридионального простирания, с которыми пространственно совпадают рудные залежи в породах девона. На ураноносность докембрийского фундамента Николаевского месторождения указывает также наличие в трещинных водах из гранитоидов контрастных концентраций радона, содержание которого в некоторых скважинах превышает 33 тыс. эман. О существовании уранового оруденения в гранитоидах фундамента указывают находки в скважинах № 259 и № 269 среди песчаников девона

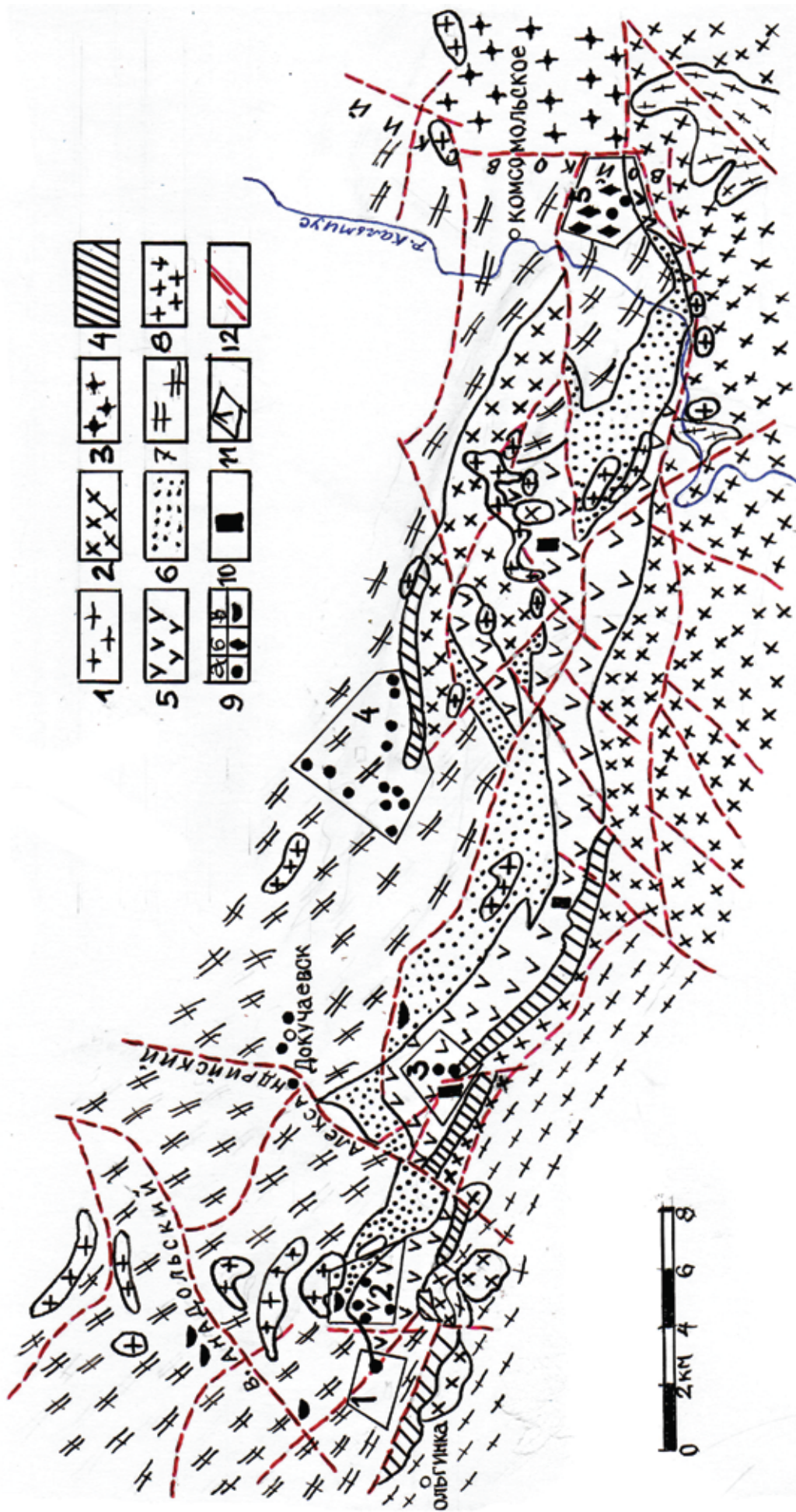


Рис. Схема геологического строения Южно-Донбасского грабена

Породы докембрийского фундамента: 1 — гнейсы, 2 — граниты аляскитовые, микроклиновые, 3 — граносиениты. Фанерозойские осадочные и магматические породы: 4 — николаевской свиты девона (гравелиты, песчаники, сланцы), 5 — антон-тарамской свиты девона (диабазовые, порфириды, туфы), 6 — долгинской и раздольненской свит девона (песчаники, конгломераты, сланцы), 7 — визейского и турнейского ярусов карбона (известняки, доломиты, сланцы), 8 — пермские андезитовые порфириды, трахиандезиты, сиенит-порфиры. Урановое и торий — урановое оруденение: 9 — в породах фанерозоя; а — девона, б — карбона, в — кайнозоя, 10 — в породах докембрийского фундамента. 11 — участки проявления оруденения: 1 — балка Большая Борсукова, 2 — балка Мокрая Мандрыкина, 3 — Николаевское месторождение, 4 — Стыльский, 5 — Войковский. 12 — разломы и их название

слабо окатанных обломков кварца, содержащих вкрапленники настурана. Приведенные материалы позволяют высказать предположение о наличии непосредственно в докембрийском фундаменте Николаевского месторождения дофанерозойских уранопроявлений.

Павловский участок включает четыре рудопроявления (Андреевское, Павловское, Валерьяновское, Васильевское), сосредоточенные юго-западнее г. Волноваха вдоль северо-западной зоны разломов. Участок сложен плагиоклазовыми и плагиоклаз-микроклиновыми мигматитами и пегматоидными гранитами с реликтами метаморфитов западно-приазовской серии. Характерно широкое проявление процессов микроклинизации, окварцевания, собирательной биотитизации. К участкам биотитизации приурочены магнетит, урансодержащие апатит, монацит, циркон. Урановое оруденение представлено мелкой (0,1–0,4 мм), убогой вкрапленностью уранинита в микроклинизированных пегматоидных гранитах и микроклин-биотит-кварцевых породах. Мощность оруденевших участков, приуроченных к скоплениям биотита, пироксена, графита, составляет 1,0–2,5 м с содержанием урана 0,03–0,06%, локально — до 0,1–0,25%. Уранинит содержит примесь Pb, Th, Zn, Yb, ассоциирует с малаконом, торитом, пиритом, галенитом, молибденитом. Это оруденение связано с процессами микроклинизации завершающих этапов гранитизации и по своим характеристикам сходно с оруденением калий-урановой формации месторождений Калиновское, Южное и Лозоватское в Побужье [2].

На Васильевском рудопроявлении Павловского участка оруденение локализовано в трещинах катаклаза в участках хлоритизации, эпидотизации, серицитизации и альбитизации. Мощность минерализованных участков составляет 0,5–4,0 м, содержание урана — 0,03–0,047%. Представлено урановой чернью с реликтами настурана. Уранонакопление обусловлено высокотемпературными гидротермальными процессами ТМА, возможно, герцинского возраста и по своим характеристикам сходно с оруденением Северо-Березнянского проявления Голованевской гнейсо-гранулитовой зоны [3].

Кальчикский участок приурочен к северной части Октябрьского массива щелочных сиенитов, где установлено порядка восьми уранопроявлений, которые контролируются южной частью Криворожско-Павловского разлома. На двух из них проявлены процессы калиевого метасоматоза; на остальных — процессы более позднего натриевого метасоматоза, вплоть до образования щелочных амфиболов и пироксенов, и высокотемпературного гидротермального уран-полиметаллического оруденения, состав которого не изучен. В сиенитах Октябрьского массива установлены урансодержащий малакон и пирохлор.

Мангушский участок находится в пределах Мангушского железорудного месторождения. Оруденение приурочено к катаклазированным мигматитам, в которых проявлены процессы альбитизации и пелитизации. Мощность участков развития вкрапленного уранинита и черни составляет 0,2–0,6 м при содержании урана ~ 0,01%. По своим характеристикам оруденение имеет сходство с оруденением Северо-Березнянского участка Голованевской гнейсо-гранулитовой зоны.

Анализ уранопроявлений в породах докембрийского фундамента позволяет выделить в них несколько стадий уранонакопления: калиевый метасоматоз, натриевый метасоматоз, связанные с завершающими этапами раннепротерозойской гранитизации, и высокотемпературный гидротермальный процесс, обусловленный, возможно, герцинской активизацией фундамента.

В породах осадочного чехла установлен ряд уранопроявлений и Николаевское торий-урановое месторождение. Большинство уранопроявлений сосредоточено в Южно-Донбасской приразломной зоне (Рис.). Южно-Донбасский грабен заложился вдоль Волновахской разломной зоны. Грабен ограничен с юга Приазовским массивом, с севера — Стыльским горстом, а с запада и востока соответственно Новоукраинским и Камышевахским поднятиями докембрийского фундамента. Из 500 пунктов гидрогеологических наблюдений в грабене 80% содержат урана более 1×10^{-5} г/л, радона от 5 до 120 эман.

Николаевское торий-урановое месторождение приурочено к базальным горизонтам николаевской свиты белого девона, сложенным гравелитами и аркозовыми песчаниками, контакты которых с гранитоидами кристаллического фундамента имеют

чётко выраженный тектонический характер. Песчаники и гранитоиды трещиноваты, брекчированы, катаклазированы, милонитизированы; в них проявлены процессы аргиллизации, окварцевания, карбонатизации, сульфидизации и гематитизации. Вероятно, это следствие послонных срывов и пологих надвигов в основании осадочного чехла, моноклинально погружающихся к северо-востоку. По вертикали оруденение в песчаниках месторождения локализовано в 2–3 метрах от контакта с породами кристаллического фундамента. На месторождении в 1957–1962 гг. пробурено около 90 тыс. метров разведочных и поисковых скважин, пройден ствол шахты глубиной 142 м и 760 метров горизонтальных горных выработок, произведён подсчёт запасов, составивших около 2400 тонн (по категориям В + С1 + С2) при среднем содержании в руде урана — 0,07% и тория — 0,012%. Торий-урановое оруденение локализовано в двух сближенных горизонтах. Нижний горизонт, мощностью 0,5–1,5 м, прослеживается по всей площади, верхний — мощностью до 1,0 м, в виде разобщённых линз наблюдается в восточной части месторождения (Западная, Восточная, Центральная, Богдановская залежи). Содержание урана в рудных полях колеблется от сотых до десятых долей процента, локально достигает 0,7–0,8%. Урановое оруденение представлено настураном, но главными являются гидрооксиды железа, на долю которых приходится до 70% всех запасов урана и до 90% — тория. Спутниками трий-уранового оруденения являются Pb, Zn, Cu, Mo.

Высказаны точки зрения о гидротермальном (Квашневская В.Н., Тепляков И.М., Анисимов В.А.) [2] или инфильтрационном (Лагутин П.К.) генезисе месторождения. По приуроченности оруденения к базальному горизонту девонских пород осадочного чехла, несогласно залегающих на дезинтегрированных породах докембрийского фундамента, наличию однотипных гидротермальных изменений в зоне их контакта, Николаевское месторождение проявляет черты сходства с месторождениями «типа несогласия» района Атабаска Канадского щита [6], приуроченных к контакту пород докембрийского фундамента и рифея. Отличительной особенностью Николаевского месторождения является его приуроченность к зоне несогласия докембрийского фундамента с породами девона (?). Однако, отнесение всего объёма терригенных пород базального горизонта николаевской свиты к среднему девону недостаточно обосновано, возможно, в наиболее опущенных блоках Южно-Донбасского грабена сохранились от размыва более ранние (рифей-вендские ?) терригенные образования.

Данные абсолютного возраста уранового оруденения Николаевского месторождения, полученные изотопно-спектральным методом по пробам с очень малым содержанием урана [2], характеризуются широким разбросом от 139 до 572 млн. лет, для наиболее богатой пробы установлен возраст 390 млн. лет, что может свидетельствовать о длительности и многоэтапности уранового оруденения и наличии додевонской его стадии.

Уранопроявления, приуроченные к зонам несогласия девонских гравелитов и аркозовых песчаников с гранитоидами фундамента, установлены также на участках *Стыльский*, *балка Мокрая Мандрыкина* и *балка Большая Барсукова*. Повышенные содержания урана приурочены к зонам дробления, тектоническим глинам, участкам окварцевания, карбонатизации, хлоритизации и сульфидизации. Оруденение представлено настураном и урановыми чернями. Содержания урана на этих участках составляют сотые доли процента, локально достигают десятых долей процента. В *б. Мокрая Мандрыкина* докембрийские породы и породы николаевской свиты девона секутся дайками трахиандезитов, дацитов, трахилипаритов мощностью от 15 до 25 м. В контакте этих даек с известняками девона установлены эпидот-хлоритовые скарны с сульфидной минерализацией (пирит, халькопирит, пирротин, халькозин, борнит), магнетитом, гематитом. Содержания меди в них составляют: среднее на 3 м — 0,91%, максимальное — 1,34%, а кобальта — 0,3%. Здесь же зоны ортоклазитов с редкоземельной и ниобиевой минерализацией. Связь ураноаккумуляции с какими либо процессами не установлена.

На участке балки Мокрая Мандрыкина содержание радона в воде достигает 17 000 эман.

Проявления уранового оруденения в зоне несогласия терригенных пород девона (?) с породами докембрийского фундамента имеют черты сходства с уранопроявлениями,

установленными в Подольской зоне и приуроченными к зоне несогласия базальных пород венда с породами докембрийского фундамента [7, 8]; а также в северо-западном обрамлении УЩ в зоне несогласия пород рифея с породами докембрийского фундамента.

На пересечении Южно-Волновахской субширотной зоны разломов с Войковским надвигом установлено *Войковское уранопроявление*, которое приурочено к брекчированным известнякам нижнего карбона, где обнаружены урановые черни с реликтами настурана, ассоциирующие с твёрдыми битумами, флюоритом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом, галенитом. Установленные содержания урана составляют 0,046–0,108% на мощность 1,5–1,75 м. Войковская структура расположена на стыке Стыльского и Еланчикского горстов, в зоне надвига. Докембрий здесь перекрыт аркозовыми песчаниками раздольненской свиты девона и базальтоидами антон-тарамской свиты. Установлен шток пироксенитов и габбро-пироксенитов, тела фойяитов и ортоклазитов с РЗЭ, ниобием и кварцевые жилы с зонами сульфидной минерализации (пирит, пирротин, халькозин с содержанием Cu до 1%, Pb до 0,6%, Zn до 0,4%).

Кроме того, радиоактивные аномалии отмечены в углистых глинах и песчаниках палеогена-неогена.

К Покрово-Киреевской постдокембрийской вулкано-тектонической структуре приурочено *Еланчикское урано-ториевое проявление* (содержание урана до 0,45%, тория — до 0,37%) среди брекчированных и катаклазированных ортофиоров и ортоклазитов. Здесь установлены урансодержащий титано-ниобат блонстрандин, урановые черни, ферриторит; повышены содержания Ве, Nb (до 1,0%), установлены церий, лантан, свинец. Еланчикское проявление имеет черты сходства с месторождением Иллимоусак в Гренландии, приуроченному к интрузиву щелочных сиенитов, фойяитов, где уран содержится в стенострупине и монаците.

Выводы

Проведенный анализ закономерностей размещения, геологического строения и состава уранопроявлений региона является научной основой, позволяющей определить предпосылки обнаружения урановых руд различных типов, известных в других районах.

В Приазовском блоке и Южно-Донбасской приразломной зоне установлены разнотипные уранопроявления, приуроченные как к породам докембрийского фундамента, так и к породам фанерозойского осадочного чехла.

Наличие этих уранопроявлений, а также многочисленных точек урановой минерализации и гидрогеологических радоновых аномалий определяют регион как перспективный ураноносный, требующий более детального изучения.

Связь изученных уранопроявлений с определёнными геологическими процессами указывает на длительную эволюцию ураноаккумуляции, проявившегося последовательно на заключительных этапах калиевого и натриевого метасоматоза при гранитизации докембрийского фундамента, а затем при гидротермальных процессах тектоно-магматической активизации в зонах разломов. В частности, это отразилось в накоплении торий-урановой минерализации в тектонизированной зоне несогласия пород докембрийского фундамента с породами базальных горизонтов николаевской свиты девона, источниками рудного вещества которых, в частности, могли быть породы активизированного фундамента.

По аналогии с более изученными ураноносными районами щитов и областями их обрамления в Приазовском блоке и Южно-Донбасской троговой зоне существуют предпосылки находки новых залежей руд «типа несогласия», подобных известным в районе Атабаска Канадского щита [6]. Богатые жильно-штокверковые руды могут быть связаны с поясами даек и периферией малых интрузий кислого-среднего составов последокембрийского возраста; подобные руды известны в Эльконском районе на юге Алданского щита. В вулкано-тектонических структурах девонской активизации можно прогнозировать руды, подобные, развитым в мезозойской Стрельцовской вулканотектонической структуре в Забайкалье [4]. Образование урано-битумных концентраций было возможно на фоне накопления карбонатных толщ визейского яруса карбона и кайнозойских углистых песчано-глинистых пород; подобные проявления известны, например, в районах плато Колорадо в Америке [5].

1. Бутурлинов Н.В. Магматизм грабенообразных прогибов Восточно-Европейской платформы в фанерозое. Автореф. дисс. на соиск. степ. доктора. Донецк. — 1979.
2. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев: Наук. Думка, 1995. — 395 с.
3. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. — Киев: Наук. Думка, 1968. — 763 с.
4. Ищукова Л.П., Ашихмин А.А., Константинов А.К. и др. Урановые месторождения в вулканотектонических структурах. — М.: ВИМС, 2005. — 212 с.
5. Лавёров Н.П., Смилькстын А.О., Шумилин М.В. Зарубежные месторождения урана. — М.: Недра, 1983. — 305 с.
6. Пакульнис Г.В., Шумилин М.В. Месторождения урана типа «несогласия» района Атабаска (Канада) // Минералогическое сырьё, №17. — 2005. — М.: ВИМС. — 102 с.
7. Субботин А.Г. Формирование и преобразование рифейской урановой и сопутствующей минерализации в юго-западной части Восточно-Европейской платформы. Автореф. дисс. на соиск. степ. канд геол.-мин. наук. — Киев. — 1992.
8. Сушук Е.Г. Соотношение эндогенных и экзогенных процессов при формировании урановых концентраций в зоне рифей-вендского несогласия на западном склоне Украинского щита. // Сб. трудов ИГНС, вып. 15. — Киев, 2007. — С. 169–175.
9. Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. — Львов: изд-во ЗУКЦ, 2005. — 364 с.

Ярошук М.О., Мякшило В.Д., Вайло О.В. УРАНОНОСНІСТЬ ПРИАЗОВСЬКОГО БЛОКУ І ПІВДЕННО-ДОНБАСЬКОЇ ПРИРАЗЛОМНОЇ ЗАПАДИНИ

Розглянуто геологічне положення і склад уранопроявів у породах докембрійського фундаменту Приазовського блоку, а також уранопроявів, що зосереджені у фанерозойських осадових породах і магматичних комплексах Південно-Донбаської вулканотектонічної западини.

Наведено зіставлення вивчених уранопроявів з більш вивченими типами проявів і родовищ урану Українського щита і його обрамлення. Показано можливий зв'язок уранонакопичення з певними геологічними процесами.

M. O. Yaroshchuk, V. D. Miakshylo, O. V. Vailo URANIUM MANIFESTATIONS IN THE PRYAZOVIA BLOCK AND THE SOUTH DONBAS FAULT TROUGH

In the article, the authors present the geological position and composition of uranium manifestations in the Pryazovia block's Precambrian basement as well as the uranium manifestations located in Phanerozoic sedimentary rocks and magmatic complexes of the South Donbas volcanic-tectonic trough.

Those uranium manifestations have been compared with the better studied types of the Ukrainian shield's shows and uranium deposits. Uranium accumulation is considered to be possibly connected with certain geological processes.

Ю.А. Фомин, Е.Е. Лазаренко

Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины

Светлой памяти
Владимира Степановича Мельникова
посвящается

ЩЕЛОЧНЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ УРАНОНОСНЫХ АЛЬБИТИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Приведены результаты минералого-петрографических, петро-геохимических, рентгеноструктурных, изотопных и термобарогеохимических исследований полевых шпатов Севериновского и Ватутинского месторождений урановорудных альбититов. Рассмотрена эволюция этих минералов в ряду Na-Ca плагиоклазы (+ортоклаз) — микроклин — альбит в температурных условиях от 730–630 до 260–240° С.

Введение

Несмотря на то, что альбититы, как и вмещающие их породы, практически всех урановых месторождений Украинского щита на 55–95% состоят из полевых шпатов, а может быть именно в силу данного обстоятельства, детальному исследованию указанных минералов до сих пор уделено явно недостаточное внимание. В лучшем случае указывается их состав и некоторые петрографические особенности [1]. Причина отсутствия должного внимания, возможно, кроется в том, что в основе всех существующих систематик ураноносных альбититов положены темноцветные и (или) рудные минералы. Между тем, использование полевых шпатов в системе олигоклаз — калиевые полевые шпаты — альбит может дать ценный индикаторный материал для расшифровки особенностей генезиса этих уникальных образований [2, 3]. Важнейшее генетическое значение, в частности, имеет изучение структурных параметров минералов данной группы, отражающее зависимость процессов эксолюции (распада твердых растворов) в них, а также упорядочения и двойникования от температуры, скорости охлаждения системы, состава среды [4, 5].

Настоящая статья посвящена комплексной характеристике щелочных полевых шпатов ураноносных альбититов. В дополнение к ранее опубликованным изотопным и термобарогеохимическим данным [3, 6] приведены результаты петрографического, петрохимического, геохимического и рентгено-структурного исследования.

Геологическая ситуация. Объекты исследований — Севериновское и Ватутинское месторождения приурочены к Кировоградской и Звенигородско-Анновской тектоно-метасоматическим зонам [1]. Эти зоны обрамляют соответственно с востока и запада купольные структуры центральной части Кировоградского блока, сложенные гранитными массивами кировоградского комплекса — Новоукраинским, Кировоградским и другими.

Севериновское месторождение расположено в пределах существенно мигматитовой толщи, или «толщи частого переслаивания» мигматитов и гранитов, вблизи контакта последней с Лелековским массивом гранитов, в лежачем боку Севериновского тектонического шва Кировоградской зоны разлома.

В составе рудовмещающей толщи преобладают биотитовые мигматиты очковые (порфиробластические) или теньевые (линзовидно-полосчатые) с подчиненным количеством аплит-пегматоидной лейкосомы и небольшими останцами гнейсов. Мощные тела биотитовых гранитов или прослои гнейсов редки. Среди гнейсов, относимых к ингуло-ингулецкой серии, преобладают биотитовые разности, реже встречаются амфибол-пироксеновые, кордиеритовые, гранат- и графитсодержащие. Вмещающие породы подвержены кремне-калиевому метасоматозу, проявленному в виде широких ореолов микроклинизации или узких линейных кварц-микроклиновых зон пегматоидного облика.

Структурную основу месторождения составляют сложно построенные кулисообразные зоны объемного катаклаза и милонитизации, которые являются послойными или остро секущими по отношению к вмещающим породам. В них широко развит диафторез. Ураноносные альбититы (эпидот-хлоритовые и эгирин-рибекитовые) в целом унаследуют как выше описанные структуры, так и морфологию и текстурно-структурные особенности тектонитов, хотя иногда они выходят за пределы ореолов диафтореза, развиваясь непосредственно по ультраметаморфическим породам. Прожилково-вкрапленная урановая минерализация (браннерит, уранинит, настуран, коффинит) связана преимущественно с гематит-карбонат-флогопитовыми, реже с рибекит-содержащими альбититами.

Ватутинское месторождение приурочено к лежащему боку Восточно-Курниковского разлома, который трассируется дайкой микрограно-диоритов в участке пересечения им «горизонт тонкослоистых мигматитов» в западном крыле Березовской брахиантиклинали. Фактически разрез рудовмещающего горизонта представлен переслаиванием биотитовых мигматитов, в основном темных (полосчатых), и разделяющих их аплито-пегматоидных биотитовых гранитов. Породы всякого бока отличаются менее интенсивным проявлением ультраметаморфизма, здесь в составе указанного горизонта присутствуют также полосы гнейсов хорошей сохранности того же стратиграфического уровня, что и на Севериновском месторождении. Среди гнейсов преобладают биотитовые графитсодержащие разновидности, реже встречаются биотит-гиперстеновые. Микроклиниты развиты неравномерно, с ними связано и частичное перераспределение кварца.

В условиях гетерогенности вмещающих пород разлом трансформировался в сеть ветвящихся субогласных или остро секущих по отношению к вмещающим породам трещинно-катакластических структур и зон объемного катаклаза, которые объединяются в единую сложно построенную структуру общим близмеридиональным простиранием, проявлением диафтореза и наложенной альбитизации. Альбититы представлены эпидот-хлоритовыми и эгирин-щелочноамфиболовыми разновидностями, их различие определяется исключительно тем, подверглась ли порода дометасоматическому диафторезу или нет. Широко развиты также продукты частичного замещения внешних частей ореолов, представленные эпидот-хлоритовыми и эгирин-рибекитовыми «сиенитами». Урановая минерализация прожилково-вкрапленного типа (уранинит, браннерит, реже ненадкевит, настуран и др.) связана с альбит-родусит-кроссит-акмитовыми и альбит-кальцит-биотит-флогопитовыми альбититами.

Вещественный состав альбититов. Исходными на обоих объектах являются породы ряда: гнейсы — мигматиты — граниты, среди которых наиболее распространены (и изучены) биотитовые плагиомигматиты и лейкократовые биотитовые плагиоклазо-микроклиновые (+ортоклаз) граниты, часто пегматоидные. Салические минералы представлены кварцем, плагиоклазом (олигоклазом) и щелочными полевыми шпатами; главным фемическим минералом является биотит, значительно реже встречаются амфибол и клино- и ортопироксены. В качестве примесей отметим кордиерит, гранат, графит, присутствие которых косвенно указывает на первично терригенно-осадочную природу субстрата. Акцессорные минералы — апатит, циркон, сфен, монацит, турмалин.

Исходные породы претерпели различные преобразования, из которых важнейшую роль играли ранняя микроклинитизация, известная на всех шитах как «калиевый взрыв» [7], диафторез, проявившийся одновременно с хрупкими деформациями на этапе регрессивного дислокационного метаморфизма в ходе термической усадки массивов гранитоидов, т.е. в процессе их остывания [8], и, наконец, щелочной метасоматоз (табл. 1).

Микроклинитизация (вплоть до образования микроклинитов) проявляется очень широко и, как правило, без существенных изменений текстурно-структурных особенностей пород. Олигоклаз (и ортоклаз) гранитов и мигматитов метасоматически (псевдоморфно) замещаются микроклином. Иногда отмечается перекристаллизация кварца и биотита. В ряде случаев биотит на границе с микроклином замещается мусковитом.

Диафторез, будучи более поздним процессом, проявлен характерными вторичными минералами — кальциевыми (эпидот, клиноцоизит, кальцит) и магниевыми (хлорит). В

катаклазированных разностях пород в процессе диафтореза происходит деанортизация и карбонатизация плагиоклаза, перекристаллизация кварца, псевдоморфное замещение биотита хлоритом (пеннин), гематитом, тонкозернистым, землистым эпидотом и лейкоксеном. Микроклин и олигоклаз в случае усиления процесса подвергаются хрупким деформациям, сохраняясь в виде реликтов. В милонитовых швах наряду с тонкоперетертой кварц-полевошпатовой массой отмечается мелкозернистый агрегат эпидотаклиноцоизита, хлорит и наложенный кальцит. Содержание кальцита в зонах диафтореза крайне неравномерное. Постоянной примесью в них является также пирит иногда в ассоциации с халькопиритом.

Таблица 1. Минеральные ассоциации исходных и измененных пород альбититовых месторождений.

№ п/п	Породы	Минеральные ассоциации	Минералы-примеси
1	Гнейсы, граниты плагиомигматиты	Кварц, олигоклаз, биотит	Ортоклаз, андезин
2	Микроклиниты	Кварц, микроклин, биотит	
3	Диафториты	Кварц, альбит-олигоклаз, эпидот, клиноцоизит, хлорит (пеннин), карбонат (кальцит)	Пирит, микроклин реликтовый
4	Альбититы ранние	Альбит-1, шахматный альбит, эгирин, рибекит, эпидот, хлорит (рипидолит)	Кварц реликтовый
5	Альбититы рудные (продуктивная ассоциация)	Альбит-2, кварц, лепидомелан (феррибиотит), анкерит, гематит, пирит, браннерит, уранинит	Кварц новообразованный
6	Пострудные жилы	Кварц, кальцит, пирит, хлорит, гидрослюда	

Минеральный состав альбититов указывает на разную степень интенсивности и завершенности щелочного метасоматоза, но, прежде всего, зависит от состава субстрата, в частности, от совмещения или некоторого пространственного разобщения их с ореолами микроклинитов и диафторитов. Ранние альбититы, наряду с магниево-железистым комплексом минералов, унаследованным от диафторитов (эпидот, хлорит), содержат новообразованные щелочные амфибол и пироксен. Микроклин замещается альбитом, сохраняя структуру двойниковой решетки (шахматный альбит), олигоклаз-альбит полностью трансформируется в альбит. Кварц на начальных ступенях процесса не обнаруживает растворения и перекристаллизации, но в полно проявленных альбититах сохраняется лишь в виде реликтов.

Рудные альбититы метасоматически развиваются по ранним щелочным метасоматитам, отделяясь от последних локальным катаклизмом, обычно проявленным на микроуровне, т.е. являются по отношению к ним более поздними и притом продуктивными. В составе рудных ассоциаций отмечаются альбит-2 (лейстовидный полисинтетически сдвойникованный или тонкозернистый без двойников), новообразованный кварц и группа железосодержащих минералов — феррибиотит, анкерит (или железистый кальцит), гематит, пирит. С ними связана прожилково-вкрапленная урановая минерализация.

Таблица 2. Севериновское месторождение урана. Петро-геохимическая зональность

Элемент	1 (77)	2 (167)	3 (145)	4 (142)	5 (159)	6 (25)	7 (141)
SiO ₂	65,88	65,76	64,18	61,36	61,84	58,48	57,50
TiO ₂	0,55	0,27	0,50	0,12	0,30	0,12	0,67
Al ₂ O ₃	14,27	16,13	16,29	16,56	17,76	14,36	14,74
Fe ₂ O ₃	1,27	1,61	3,84	1,57	2,52	1,53	3,67
FeO	4,63	4,04	2,17	1,01	1,16	0,58	1,10

Элемент	1 (77)	2 (167)	3 (145)	4 (142)	5 (159)	6 (25)	7 (141)
MnO	0,17	0,16	0,10	0,08	0,12	0,06	0,11
MgO	1,80	1,93	1,80	2,00	1,42	0,40	1,20
CaO	2,55	1,47	1,08	3,21	3,03	8,40	4,83
Na ₂ O	4,05	4,22	7,30	9,60	9,13	9,25	9,35
K ₂ O	3,05	2,23	0,88	0,20	0,50	0,20	0,36
V ₂ O ₅	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	сл	0,01
ZrO ₂	0,03	0,02	0,06	0,05	0,03	0,14	0,14
P ₂ O ₅	0,17	0,13	0,22	0,40	0,04	0,18	0,37
CO ₂	0,60	0,83	1,67	3,59	2,79	0,43	4,59
S	0,06	0,06	0,13	0,02	0,24	0,05	0,02
П.п.п	0,54	1,56	0,84	0,96	0,88	1,42	1,62
Сумма	99,63	100,43	101,08	100,75	101,57	95,60	100,28
Плотность	2,64	2,69	2,65	2,58	2,50	2,63	2,64
U	2	4	20	128-205	280	540	6059
Th	32	26	24	13-15	22	33	45
Pb	10	10	40	72	200	200	2000
Pb ²⁰⁸	52,53	48,24	32,99	5,20	5,20	5,86	2,06
Pb ²⁰⁷	20,16	17,33	13,86	8,86	10,67	10,59	7,95
Pb ²⁰⁶	25,82	33,28	51,77	85,42	83,66	83,06	89,15
Pb ²⁰⁴	1,49	1,15	1,38	0,53	0,47	0,50	0,84
Ba	100	30	200	30–50	30	100	30
Sr	10	30	30	50–100	50	300	1000
Mn	500	200	200	400–1000	200	60	500
Cr	1000	1000	400	400–2000	300	300	200
Ti	2000	2000	2000	200–700	2000	500	3000
V	300	200	1000	100	100	100	100
Ni	200	200	70	60–400	60	50	100
Co	20	20	30	10	50	сл	30
Cu	10	20	20	5–20	10	5	200
Mo	20	10	3	0–50	3	–	–
Zn	100	200	200	сл	100	–	100
Zr	50	100	50	50–100	30	200	300
Be	6	3	3	10	–	–	3

Примечание. 1 — мигматит биотитовый; 2 — диафторит по мигматиту; 3 — альбитизированный (ощелоченный) диафторит апомигматитовый; 4 — альбитит слаборудный рибекитовый с анкеритом и гематитом; 5 — альбитит слаборудный эгириновый с анкеритом и гематитом; 6 — альбитит рудный лейкократовый с гематитом и анкеритом; 7 — альбитит рудный гематит-анкерит-лепидомелановый с эпидотом и рибекитом. В скобках указаны номера образцов. Содержание петрогенных окислов дано в вес. %, урана и элементов-примесей в г/т, изотопов свинца в %.

Метасоматическая зональность, крайне неотчетливая, определяется соотношением и интенсивностью проявления в пространстве перечисленных минеральных ассоциаций. Поздняя продуктивная ассоциация слагает преимущественно центральные части ореолов. В случае слабой альбитизации диафторитов в них могут наблюдаться хлорит, эпидот и гематит как диафторитовой, так и первой щелочно-метасоматической ассоциации. Так называемые «сиенитоподобные» породы внешних зон образуются в условиях щелочного метасоматоза микроклинитов.

Петро- и геохимический модельный разрез Севериновского месторождения (табл. 2), являющийся типичным для урановых месторождений альбититовой формации, отчетливо демонстрирует урановорудный (практически без тория) натриево-карбонатный метасоматический процесс, подтверждая приведенную выше последовательную смену минеральных парагенезисов (табл. 1). Накопление урана сопровождается увеличением радиогенного свинца (Pb^{206}), натрия, двуокиси углерода и стронция. При этом максимальное количество натрия установлено в альбититах слабрудных, а двуокиси углерода и стронция в промышленных рудах с максимальным содержанием урана и интенсивным проявлением продуктивной минеральной ассоциации. С рудной ассоциацией связана также повышенная концентрация титана, окисного железа и кальция.

Петрографические особенности полевых шпатов. Полевые шпаты на изученных месторождениях представлены Na-Ca плагиоклазами, микроклином и альбитом.

Среди плагиоклазов различаются зональный андезин (до № 50) и гомогенный олигоклаз (№ 25). Зональный андезин образует идиоморфные выделения в виде прямоугольных табличек, реже неправильной формы зерна. Зональность прямая, лучше проявлена в крупных таблицах: центральная, более основная часть кристаллов замещается гидрослюдой, кальцитом и эпидотом; внешняя зона более кислая, в шлифах светлая. На плоскости (010) угол погасания в центре кристаллов $5-7^\circ$, по краям — 14° . Олигоклаз (олигоклаз-альбит), по сравнению с андезином, более поздний, образует идиоморфные тонко сдвойникованные кристаллы или каймы на раннем андезите. Реже встречаются мелкие неправильной формы зерна и их агрегаты. В кислом плагиоклазе на границе с микроклином обнаружены мирмекитовые вроски кварца. Отдельные таблички олигоклаза с извилистыми краями замещаются в центре мелкими лейстами слюды, значительная часть которых ориентирована вдоль двойниковых швов. В тектоно-метасоматических зонах и вблизи них олигоклаз изоморфно замещается альбитом.

В микроклин-микрпертите в сечении (001) наблюдаются тонкие линейные пертиты распада. Встречаются зерна щелочного полевого шпата, в которых пертиты сегрегированы в широкие выделения альбита вдоль оси [010]. Иногда они переходят в параллельные таблички, вытянутые по [100]. Угол погасания пертитов в плоскости (010) $15-18^\circ$, что соответствует чистому альбиту. Наряду с линейными формами пертитов наблюдается эмульсионная вкрапленность альбита, причем, нередко «эмульсия» альбита заполняет промежутки между линейными пертитами. Иногда пластинки пертитов соединяются перемычками. В некоторых шлифах для широких протяженных по (001) полосок предполагается замещение альбитом реликтов раннего ортоклаза.

Двойниковая структура микроклина представлена практически всеми морфологическими разновидностями. Преобладает А-структура — двойникование по альбитовому закону по (010). Часто структура не уравновешена, вплоть до моноклиновой без проявления Р-структуры (двойникование по периклиновому закону).

Твид-ортоклаз, характеризующийся наличием субмикроскопических частиц триклинной упорядоченности в моноклинной матрице, сохраняется в виде небольших реликтовых участков, но чаще входит в шахматную структуру, которая наблюдается фрагментарно на участках А/Р структуры с альбит-периклиновым двойникованием. В щелочных полевых шпатах такая структура возникает при инверсии из моноклинной симметрии в триклинную [4]. Вообще изучение шлифов показывает, что двойниковая структура крайне неоднородна. Наряду с крупными широкими двойниковыми доменами в А- и Р-ориентации в решетчатом микроклине некоторых образцов присутствует (как бы сохраняется) мелкая шахматная структура. Иногда неоднородность двойникования проявляется в виде зональности: центр кристалла без двойников (моноклинов), по краям — крупная шахматная структура.

Калиевый полевой шпат также встречается в виде прозрачных ксеноморфных зерен, без двойников и пертитов. Такие выделения похожи на адуляр и относятся, по видимому, к наиболее поздней (посткатакластической) генерации. Часто ему сопутствует сильно деформированный (мозаичный) кварц и поздний альбит. Образование чистого

микроклина (в сочетании с чистым альбитом) может быть связано с сегрегацией мелких микропертитов и с их укрупнением (трансформацией пертитов), причем благоприятными условиями для этого процесса является длительное присутствие в минералообразующей системе водного флюида. В условиях «сухой» системы пертиты обычно сохраняют морфологические особенности, присущие ранним стадиям их эволюции [5].

Альбит, помимо выше описанных пертитовых выделений, образует метасоматические образования, развитые как по микроклину, так и, особенно широко, по плагиоклазам (олигоклазу). Морфологически такой альбит весьма разнообразен. При замещении микроклин-микропертита, он имеет такую же ориентацию, как и удлиненные выделения альбита в калиевом полево шпате. В этом случае развитие метасоматического альбита, вероятно, изначально связано с сегрегированными пертитами. В участках интенсивной альбитизации микроклин-микропертит преобразован в шахматный альбит. Процесс этот представляется затруднительным, в сравнении с раскислением олигоклаза. При псевдоморфном замещении плагиоклазов формируется крупнокристаллический таблитчатый альбит (альбит-1), форма и структура которого соответствует олигоклазу. В участках внутриальбититового катаклаза происходило образование мелкозернистого альбита (альбита-2) как в виде изометричных, в основном несдвойникованных, зерен, так и лейстовидного (рекристаллизованного) и обычно полисинтетически сдвойникового. Именно с мелкозернистым альбитом связан адуляроподобный калиевый полевой шпат.

Фазовый состав и структурное состояние калишпата определены на основе рентгеноструктурных исследований щелочных полевых шпатов (34 образца, табл. 3, рис. 1), в интервале глубин от 125 до 1893 м.

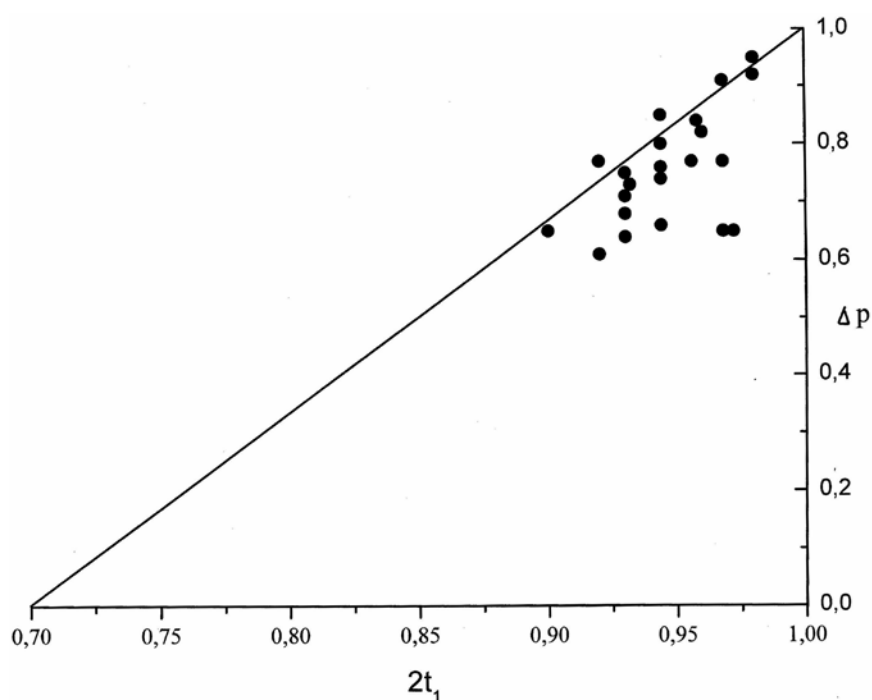


Рис. 1. Диаграмма $\Delta\rho-2t_1$ (триклинность—упорядоченность) щелочных полевых шпатов Севериновского и Мичуринского месторождений урана альбититовой формации. Кировоградский мегаблок.

Приведенная диаграмма наглядно демонстрирует принадлежность всех изученных образцов калиевого полевого шпата к максимальному микроклину с высокими значениями Al/Si-упорядоченности [4]. Наличие участков субмикроскопического двойничания проявляется на диаграмме $\Delta\rho-2t_1$ в смещении фигуративных точек с линии тренда равновесного упорядочения.

Таблица 3. Фазовый состав и структурные параметры микроклина

№ образца	Глубина, м	Ab, %	Мф, %	$\Delta\rho$	$2t_1$	Примечание
Севериновское месторождение						
266	125	25	<10	0,91	0,968	Пегматоидный гранит
270	146	100	—	—	—	Альбитит слаборудный
84	167	23	0	0,92	0,980	Пегматоидный гранит
161	530	26	~15	0,71	0,930	Мигматит, альбитизация
167	"	13	~6	0,66	0,934	Мигматит, диафторез
121	566	100	—	—	—	Альбитит безрудный
122	601	100	—	—	—	Альбитит безрудный
12	620	100	—	—	—	Гранит, альбитизация
14	"	23	62	0,65 0,00	0,900 0,882	Микроклинит по мигматиту с альбитом
16	"	30	~20	0,75	0,930	Микроклинит с альбитом
18-1	"	25	<10	0,85	0,944	Мигматит микро-клинизированный
18-2	"	22	<10	0,80	0,944	
61	"	100	—	—	—	Альбитит безрудный
67	"	20	0	0,95	0,980	Гранит с микроклином
73	"	16	0	0,84	0,956	Мигматит — микроклин
124	697	17	<10	0,82	0,960	Мигматит — микроклин
131	710	100	—	—	—	Альбитит рудный
220	1047	33	<10	0,65	0,968	Диафторит мигматита
226	1255	15	<10	0,65	0,972	Мигматит, альбитизация
258	1893	35	<10	0,68	0,930	Пегматоидный гранит
Ватутинское месторождение						
365	186	22	<5	0,77	0,956	Пегматоидный гранит
315	259	27	~10	0,64	0,930	Пегматоидный гранит
290	280	100	—	—	—	Альбитит безрудный
305	"	100	—	—	—	Альбитит слаборудный
311	"	29	~10	0,61	0,920	Пегматоидный гранит
326	427	100	—	—	—	Альбитит безрудный
446	725	24	<10	0,77	0,968	Мигматит
402	1015	10	<10	0,73	0,932	Лейкогранит
403	1045	16	<10	0,76	0,944	Лейкогранит
406	1122	27	<10	0,77	0,920	Пегматоидный гранит
420	1335	100	—	—	—	Альбитит безрудный
425	1409	23	~15	0,74	0,944	Пегматоидный гранит
427	1454	100	—	—	—	Пегматоид, альбитизация

Примечание. Параметры калиевых полевых шпатов: содержание альбитовой (Ab, %) и моноклинной (Мф, %) фаз; Al/Si-упорядоченность ($2t_1$) и рентгеновская триклинность ($\Delta\rho$) определены на дифрактометре ДРОН-2сCuK α -излучением. Определения выполнены в лаборатории кристаллохимии и структурного анализа ИГМР НАН Украины (зав. лабораторией В.С. Мельников).

Как видно из таблицы 3, содержание альбитовой фазы в микроклинах находится в пределах 13–33%. Согласно данным И.С. Усенко и др. [9], значения этого параметра 10–20% характерны для гранитоидов амфиболитовой фации. В условиях гранулитовой

фации метаморфизма содержание альбита в калиевых полевых шпатах возрастает до 30–35%. Так как в нашем случае содержание ортоклаза (Мф) в микроклин-биотитовых гранитах не превышает 15–20% (исключение составляет образец 14), они должны быть отнесены только к амфиболитовой фации. Повышенное же количество альбита в микроклинах (свыше 20%) вполне можно объяснить метасоматической альбитизацией последних. В то же время ориентация пертитов не указывает на метасоматоз — они не замещают микроклин по спайности (001).

Калиевая фаза щелочных полевых шпатов представлена в основном максимальным микроклином, для которого $\Delta p = 0,6-1,0$ и $2t_1 = 0,9-1,0$ (рис. 1). Пониженная триклинность некоторых образцов, в частности №14 (табл. 3), может быть связана с присутствием в микроклине реликтов твид-ортоклаза, который, по сути, представляет собой метастабильную модификацию калиевого полевого шпата (ортоклаза), возникающую в ходе инверсии высокотемпературного моноклинного санидина в триклинный микроклин. Для обозначения такой инверсии используется термин «кроссовер» (cross-over, Bown and Parsons). Твид-ортоклаз, подобно санидину, относится к моноклинной сингонии и, вместе с тем, обладает упорядоченностью триклинного микроклина, возможно, с хорошо выраженной двойниковой решеткой [4, 5]. Снижение триклинности микроклина может сопровождаться увеличением содержания натриевого компонента [10]. Образец №14 как раз характеризуется повышенным количеством натрия.

Исследование калиевых полевых шпатов НовоCONSTANTINOVСКОГО месторождения [2], обнаружило тенденцию увеличения упорядочения микроклинов в рудных зонах от альбитизированных гранитов (в среднем 0,95) к микроклин-альбитовым метасоматитам (0,98). Причиной такой зональности считается длительное сосуществование минералов с рудным раствором. Действительно, скорость упорядочения микроклинов резко возрастает при наличии водного флюида, катализирующего перераспределение Al и Si путем образования «открытых» тетраэдров без кислорода, а также при увеличении щелочности среды [11].

Химический состав щелочных полевых шпатов. Судя по изученным 17 образцам (табл. 4), все полевые шпаты соответствуют ряду: ортоклазовый (KAlSi_3O_8) — альбитовый ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) минал, всегда с небольшой примесью анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Исключение составляет образец 481, отнесенный нами к альбитизированному олигоклазу в составе мигматита с заметными признаками катаклаза и диафтореза, в котором содержание анортитового минала составляет 16,2%. Повышенное количество ортоклазовой молекулы (10,6%), несвойственное чистому олигоклазу [10], объясняется присутствием в плагиоклазе включений калиевого полевого шпата.

Для микроклина отчетливо проявляется различие состава в зависимости от вмещающего эдукта — гранитного либо мигматитового. В микроклине пегматоидных гранитов выше содержание альбитовой молекулы (29,0–35,4%) и соответственно ниже — ортоклазовой (62,8–68,3%). Микроклин мигматитов существенно обеднен натрием до 15,7–19,8% и обогащен калием (79,1–79,3%). Интересно отметить, что альбитизация увеличивает общее содержание альбита в породе, практически не изменяя его количество в микроклине. Содержание анортитовой молекулы в микроклине гранитов составляет 0,8–3,2%, тогда как в микроклине мигматитов оно достигает 5,0%. В среднем, без учета интенсивности проявления ультраметаморфизма, изученные микроклины по соотношению ортоклазового, альбитового и анортитового миналов близки к щелочным полевым шпатам гранитоидов кировоградского типа, представленным в работе [9].

В метасоматическом альбите альбититов содержание анортитового минала выше, чем в микроклине — 1,9–12,5%, причем сохраняется различие по анортитовой составляющей альбитов в гранитном и мигматитовом эдукте: 1,9–5,0 и 6,0–12,5% соответственно. Содержание ортоклазового минала в таком альбите не превышает 1,7%; относительно выше оно в апагранитных альбититах (0,6–1,7%), систематически ниже — в альбититах апомигматитовых (0,5–1,0%). Распределение альбитовой молекулы в зависимости от

эдукта, естественно, противоположно: в апогранитных альбититах ее доля в альбите составляет 93,3–97,1%, в альбититах апомигматитовых — несколько ниже (86,9–93,5%).

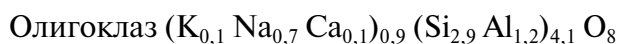
Таблица 4. Состав щелочных полевых шпатов альбититовых месторождений

	Si	Al	Ca	Na	K	X	Z	Состав ЩППШ
Олигоклаз								
481	16,83	6,93	0,87	3,93	0,57	5,37	23,76	Ab _{73,2} An _{16,2} Or _{10,6}
Микроклин								
16	15,82	6,76	0,18	1,84	3,54	5,56	22,58	Or _{63,7} Ab _{33,1} An _{3,2}
67	16,21	6,66	0,14	1,50	3,54	5,18	22,86	Or _{68,3} Ab _{29,0} An _{2,7}
84	15,76	6,85	0,07	1,64	3,51	5,22	22,61	Or _{67,2} Ab _{31,4} An _{1,4}
220	16,94	6,10	0,05	0,94	3,75	4,74	23,04	Or _{79,1} Ab _{19,8} An _{1,1}
226	15,50	6,59	0,27	0,86	4,34	5,47	22,09	Or _{79,3} Ab _{15,7} An _{5,0}
258	15,83	6,66	0,10	1,96	3,48	5,54	22,49	Or _{62,8} Ab _{35,4} An _{1,8}
266	16,26	6,47	0,05	1,88	3,65	5,58	22,73	Or _{65,4} Ab _{33,7} An _{0,9}
311	16,28	6,69	0,04	1,56	3,54	5,14	22,97	Or _{68,9} Ab _{30,3} An _{0,8}
Альбит								
12	16,74	6,62	0,27	5,00	0,09	5,36	23,36	Ab _{93,3} An _{5,0} Or _{1,7}
61	15,93	7,16	0,25	5,97	0,05	6,27	23,09	Ab _{95,2} An _{4,0} Or _{0,8}
122	16,70	6,58	0,44	5,35	0,06	5,85	23,28	Ab _{91,5} An _{7,5} Or _{1,0}
131	16,53	6,44	0,67	4,65	0,03	5,35	22,97	Ab _{86,9} An _{12,5} Or _{0,6}
207	16,07	6,77	0,56	4,89	0,03	5,48	22,84	Ab _{89,2} An _{10,2} Or _{0,6}
270	16,42	6,80	0,35	5,48	0,03	5,86	23,22	Ab _{93,5} An _{6,0} Or _{0,5}
290	16,19	7,27	0,28	5,72	0,03	6,03	23,46	Ab _{94,8} An _{4,6} Or _{0,6}
305	16,49	7,54	0,11	5,59	0,06	5,76	24,03	Ab _{97,1} An _{1,9} Or _{1,0}

Примечание. Образцы 12–270 взяты на Севериновском, 290–481 — на Ватутинском месторождениях. Анализы выполнены в Центральной лаборатории ГПП «Кировгеология». Количество ионов в стандартном объеме в 1000 Å³ рассчитано атомно-объемным методом. Расчет формул полевых шпатов проведен по типу X₄Z₁₆O₃₂, где X — (K, Na, Ca); Z — (Si, Al). Содержание Ab, An и Or соответствует мол.%. [10].

Особенности химического состава щелочных полевых шпатов согласуются с петрографическими наблюдениями: альбит замещает микроклин по краям зерен, не проникая в середину. Тем самым подтверждается выше отмеченное преимущественное развитие этого процесса по плагиоклазам. Вместе с тем, натриевый метасоматоз легче протекает по гранитам, по сравнению с мигматитами.

Усредненные формулы изученных полевых шпатов представляются следующими:



В составе олигоклаза наблюдаются наибольшие отклонения от стехиометрического соотношения элементов обеих групп: в сторону дефицита щелочей и кальция и отношения кремния и алюминия в пользу последнего. Эти отклонения естественно вытекают из отмеченной выше примеси в плагиоклазе калиевого полевого шпата, т.е. первая формула фактически характеризует твердый раствор плагиоклаз-ортоклаз. Формульный состав микроклина также отличается от теоретического, хотя и в меньшей мере, и тоже дефицитом

щелочей относительно кремния и алюминия при калий-натриевом отношении, характерном для гранитоидов амфиболитовой фации. Ближе всего к стехиометрическому оказывается состав метасоматического альбита, но и для него (как и для других разновидностей полевых шпатов) кремниево-алюминиевое отношение в среднем смещено в пользу алюминия. Эти данные, по-видимому, свидетельствуют о сложности, многоактности процессов образования минералов.

В полевых шпатах также определены некоторые микропримеси (табл. 5), с одной стороны, отражающие процесс формирования уранового месторождения (уран, торий, радиогенный свинец), с другой, характерные именно для этой группы минералов (барий, рубидий, стронций и отчасти свинец).

Таблица 5. Содержание микроэлементов (г/т) в полевых шпатах альбититов

№ обр.	U	Th	Pb	Ba	Rb	Sr	Rb/Sr
Олигоклаз с примесью микроклина и альбита							
14	12,0	4,2	49	—	263,2	469,4	0,56
73	5,7	<2	43	—	274,5	395,5	0,69
124	12,3	9,5	41	—	246,3	470,3	0,52
Микроклин							
16	9,4	4,0	41	630	341,4	253,3	1,35
18	11,9	<2	63	—	298,1	292,5	1,02
67	11,5	5,3	34	2500	278,8	348,3	0,80
84	9,8	5,6	50	320	319,9	64,5	5,00
220	9,9	3,8	40	630	300,8	296,7	1,01
226	10,5	<2	24	3200	307,2	255,5	1,20
258	9,1	<2	7	200	309,1	66,7	4,63
266	27,0	3,9	47	120	350,6	32,6	10,75
311	6,6	<2	49	630	311,3	212,9	1,46
Альбит метасоматический							
12	17,1	<2	63	1200	3,3	101,3	0,03
61	7,1	4,4	9	120	<2	94,9	0,01
121	2,7	2,3	8	—	3,6	79,6	0,04
122	37,8	8,2	18	400	4,3	161,4	0,03
131	904,2	3,1	435	200	13,9	155,4	0,09
162	322,8	7,7	91	—	13,5	99,9	0,14
207	4,6	8,8	3	120	<2	186,7	0,005
270	169,7	37,2	52	250	3,3	124,4	0,03
290	40,5	<2	5	500	<2	95,0	0,01
305	46,4	<2	39	1200	<2	36,1	0,03

Примечание. Образцы 12–270 с Севериновского, 290–311 — с Ватутинского месторождений. Содержание урана, тория, свинца, рубидия и стронция определено на установке АРФ-6; количество бария спектральным методом.

Наиболее информативными для полевых шпатов изученных месторождений являются рубидий и стронций, а также рубидиево-стронциевое отношение. Рубидий, будучи геохимическим аналогом калия, характеризуется преимущественным накоплением в микроклине, где установлено устойчиво самое высокое его содержание (278,8–350,6 г/т). В плагиоклазе концентрация рубидия значительно снижается (246,3–274,5 г/т). В метасоматическом альбите количество его падает вплоть до значений ниже порога чувствительности анализа (<2–13,9 г/т). Стронций, как известно, связан с анортитовым (кальциевым) ми-

налом. Поэтому максимальная его концентрация присуща плагиоклазу (395,5–470,3 г/т). В микроклине содержание стронция неравномерное, но часто остается повышенным (32,6–348,3 г/т), особенно в образцах мигматитов и гранитов с повышенным количеством анортита. Альбит также характеризуется неравномерным распределением элемента (36,1–186,7 г/т). И здесь наибольшее его количество связано с анортитовым миналом, которого в альбите даже больше. Можно предположить, что первоначально весь стронций находился в плагиоклазе, но в результате метасоматического натриево-карбонатного процесса вошел в структуру карбонатов, при этом незначительная его часть осталась в структуре альбита. Отношение Rb/Sr позволяет уверенно различать эти три типа полевых шпатов: для олигоклаза оно составляет 0,52–0,69 (среднее по 3 образцам 0,59); для микроклина — 0,8–10,75 (по 9 образцам 1,54); для альбита — 0,005–0,09 (по 10 образцам 0,04).

Количество бария в щелочных полевых шпатах при неравномерном распределении, обусловленном, скорее всего, проявлением метасоматоза, более высокое в микроклине (120–3200, в среднем 1028,8 г/т) по сравнению с альбитом (120–1200, при среднем 498,8 г/т). Повышенные концентрации бария в наших образцах близки к значениям в щелочных полевых шпатах из гранитоидов центральной части щита (в частности, Кировоградского типа), принадлежащих к амфиболитовой фации [9].

Учитывая геохимическую близость свинца к стронцию, можно предположить особенно активное вхождение обоих элементов в кристаллическую решетку плагиоклаза. Действительно, во всех образцах олигоклаза самой высокой концентрации стронция соответствует устойчиво повышенное количество свинца (41–49 г/т). В микроклине такое строгое соотношение нарушается. Снижение количества стронция может сопровождаться снижением содержания свинца — показателен в этом отношении образец 258 диафторированного аплит-пегматоидного гранита. Но, судя по другим образцам, содержание свинца может сохраняться на прежнем уровне или даже увеличиваться, «компенсируясь» радиогенной добавкой. В метасоматическом альбите, вблизи рудных зон или непосредственно в них, равновесие в этой паре элементов совершенно нарушается. При неравномерном уменьшении содержания стронция свинец либо почти полностью выносится (до 3–18 г/т), либо резко количественно возрастает (до 52–435 г/т) параллельно с накоплением урана (до промышленных концентраций), т.е. за счет радиогенной добавки. Например, содержание Pb^{206} в образце 131 составляет 86,0%.

Уран и торий в полевых шпатах не относятся к структурной примеси. Об этом свидетельствуют опубликованные данные относительно щелочных полевых шпатов урановорудных альбититов [2]: химический состав чистых микроклинов (90–100% Or) и фазовый состав микроклин-пертитов (15–35% Ab) не коррелирует с процессами уранового минералообразования. По нашим данным [12] уран присутствует в полевошпатовой матрице в различных формах: равномерно рассеянного, в той или иной степени диспергированного; сорбированного различными микровключениями преимущественно вторичных образований; изоморфно входящего в состав акцессорных минералов, а также (в урановых рудах) в виде собственно минералов урана. Торий почти не участвует в рудном процессе: входя в состав акцессориев, в основном монацита и циркона, он перераспределяется вместе с этими минералами.

Генетические особенности. Решетчатая двойниковая структура микроклина является следствием инверсии калиевого полевого шпата из моноклинной структуры санидина в триклинную структуру микроклина. На это указывают реликтовый твид-ортоклаз (моноклинная фаза) и сохранившаяся местами шахматная структура микроклина. Важно подчеркнуть, что в составе щелочных полевых шпатов исследуемых объектов, в той или иной степени, проявлены все основные структурные составляющие кроссовера (в представлении В.С. Мельникова [4]), начиная с твид-ортоклаза, как промежуточной (метастабильной) фазы с локальным зарождением (на нано-уровне) центров триклинной Al/Si-упорядоченности. Затем в этом ряду твид-структура трансформируется в шахматную структуру с чередованием в шахматном порядке твид-ортоклаза и новообразованных триклинных доменов, причем в чистом виде шахматная структура не встречается.

В процессе дальнейшего преобразования последней формируется решетчатый микроклин с А/Р-структурой (альбит-периклиновым двойникованием), который в силу структурной неустойчивости периклиновой системы двойников переходит в А-структуру с альбитовым типом двойникования. В качестве заключительной фазы может возникнуть (и возникает, наряду с чистым альбитом) моноклинный несдвойникованный микроклин.

Обнаруженный в шлифах реликтовый ортоклаз, по всей вероятности, является высокотемпературным и относится к минералам ультраметаморфических гранитов, кристаллизация которых завершилась при температуре порядка 640–650° С [13]. Указанная температура сопоставима с данными термобарогеохимического изучения флюидных включений в ортоклазе [14] и расчета изотопно-кислородной ($\delta^{18}\text{O}$) системы калиевый полевошпат-вода [3] Мичуринского и Севериновского месторождений альбититов (630–730° С). Инверсия же ортоклаза, содержащего не более 25% альбитового минала, как известно [5], происходит при 450–500° С.

Инверсионный репер находится в температурном интервале существования высокотемпературного водосодержащего флюида, с которым генетически связан постгранитизационный кремне-калиевый метасоматоз. На присутствие такого флюида указывает сам факт образования микроклина, поскольку трансформация ортоклаза в микроклин происходит только в водосодержащих системах амфиболитовой фации, тогда как в сухих условиях гранулитовой фации сохраняется ортоклаз. Несмотря на отнюдь нередкие случаи обнаружения ортоклаза и микроклина в одном кристалле, в том числе в наших образцах, ортоклаз можно считать индикатором сухой системы (гранулитовая фация), а микроклин — флюидонасыщенной (амфиболитовая фация) [5].

Формирование микроклина является процессом ретроградным по отношению к ультраметаморфическим гранито-мигматитам и аплит-пегматоидной лейкосоме. Именно с участками микроклинизации связано наиболее интенсивное проявление ОН-содержащих темноцветных минералов: амфиболов, слюд, а также эпидота-клиноцоизита и хлорита, с которых и начинается преальбититовый диафторез (хотя, по сути, микроклинизация сама по себе уже является процессом диафторическим). Факты особенной активизации диафтореза с образованием эпидота, хлорита, гематита, кварца, кальцита, сульфидов в связи с микроклинитами более чем очевидны и описаны для всех месторождений этого типа. Характерной является и ассоциация микроклин-мусковит. Все это вполне может служить доказательствами проявления (и воздействия на ортоклаз) водного флюида.

Отмеченное выше образование мирмекитового кварца также связывают с ранним постмагматическим флюидом. Косвенно связь инверсии ортоклаза в микроклин с повышением флюидонасыщенности системы подтверждается и тенденцией роста концентрации рубидия в калиевых полевых шпатах по мере увеличения в них роли микроклина (за счет трансформированного ортоклаза); такая связь установлена в разных районах, в том числе и на Украинском щите [5].

Судя по нашим исследованиям [6], температура гомогенизации газовой-жидких включений в микроклине достигала 400–420° С, в сосуществующем с микроклином кварце она могла быть и выше (410–465° С). Менее высокотемпературные включения в микроклине и кварце (230–300° С и ниже) относятся ко вторичным; они характеризуют более поздние процессы (диафторез, щелочной метасоматоз) и к микроклинизации отношения не имеет.

Региональное разрушение андезина связано с диафторезом плагиопород эдукта и сопровождалось освобождением и транспортировкой в зоны разгрузки (нередко это были контракционные трещины по периферии гранитизационных массивов) большого объема Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , либо перераспределением этого материала. Таблица 2, в частности, демонстрирует изменение соотношения щелочей, кремния и алюминия, окисного и закисного железа при диафторезе исходных мигматитов. Во всяком случае, плагиоклаз в диафторитах меняет состав от андезин-олигоклаза до олигоклаз-альбита, хотя, безусловно, это еще не щелочной метасоматоз. Верхний предел температуры гомогенизации флюидных включений в диафторитовом кварце (260–280° С [6]) соответствует

приведенной выше температуре вторичных включений в более раннем микроклине. Этот температурный интервал можно принять как температуру диафорического изменения.

Можно сказать, что прогрессивные процессы (метаморфизм, гранитизация) и ранний кремнево-калиевый метасоматоз явились генераторами и «проявителем» флюидов, причем, не только в самих гранитно-купольных структурах (Новокопстантиновское месторождение в трахитоидных гранитах Новоукраинского массива), но и в западных и восточных их флангах (Севериновское и Ватутинское месторождения). Диафориты же в регрессивных условиях могли служить своего рода «накопителем» как растворов, так и подвижных форм урана.

Собственно щелочной метасоматоз, судя по флюидным включениям в альбите-1, на разных объектах начинался в близких, но отнюдь не одинаковых температурных условиях [6]. Для Ватутинского месторождения установлены более высокие температуры (320–410° С при повышенном количестве газовой фазы — 30–50%). Альбититам Кировоградской зоны, включая Севериновское месторождение, присущи значения температуры от 300–320° С. Образование альбита-2 продуктивных, урановорудных ассоциаций на большинстве месторождений начиналось с температуры 240–260° С.

Альбитизация сопровождалась рекристаллизацией (in situ) ОН-содержащих минералов диафоритов: эпидот-клиноцоизитового агрегата в чистый кристаллический эпидот, пеннина в рипидолит, а также формированием щелочных амфиболов — рибекита (+ эгирин) и затем слюдистых минералов — феррибиотита и флогопита, несдвоенного калиевого полевого шпата совместно с альбитом-2 (+ анкерит, железистый кальцит, гематит, пирит). Перечисленные минералы связаны преимущественно с микроучастками межзернового катаклаза; к ним приурочена и основная масса урановых минералов.

Эволюция минералообразующей флюидной системы от высокотемпературной сингранитизационной до типично гидротермально-метасоматической, с которой генетически и связан урановорудный щелочной метасоматоз, подтверждается нашими изотопно-геохимическими исследованиями (табл. 6 [3]).

Таблица 6. Содержание и изотопные характеристики компонентов H₂O и CO₂ флюидных включений в полевых шпатах Севериновского и Ватутинского месторождений

Компоненты	Параметры	К полевой шпат	Олигоклаз	Микроклин	Альбит
H ₂ O включений, вес. %	1	0,160 (1)	0,047 (1)	0,062 (12)	0,084 (10)
	2	—	—	0,030-0,120	0,028-0,230
CO ₂ включений, вес. %	1	—	0,105 (2)	0,046 (11)	0,060 (9)
	2	—	0,060-0,150	0,008-0,150	0,027-0,084
δ ¹⁸ O матрицы (минерала), ‰	1	+8,0 (1)	+8,1 (7)	+7,7 (12)	+6,4 (10)
	2	—	+7,2...+10,3	+5,2...+12,3	+3,5...+9,0
δ ¹⁸ O H ₂ O включений, ‰	1	+9,3 (2)	-4,7 (1)	-3,5 (4)	-1,9 (4)
	2	+8,6...+10,0	—	-4,9...-1,5	-3,1...-0,7
δD H ₂ O включений, ‰	1	-70 (2)	-59 (1)	-55 (4)	-57 (4)
	2	-78...-63	—	-71...-43	-81...-38
δ ¹⁸ O CO ₂ включений, ‰	1	+27,1 (1)	+33,1 (1)	+34,5 (4)	+30,0 (3)
	2	—	-	+32,1...+36,6	+27,2...+33,2
δ ¹³ C CO ₂ включений, ‰	1	-12,4 (1)	-6,2 (1)	-4,1 (4)	-11,8 (4)
	2	—	—	-5,7...-1,9	-19,2...-3,2
T°С расчетная		731,7	261,6	276,6 и ниже	268,2 и ниже

Примечание. 1 — средние значения. 2 — вариации. В скобках указано количество образцов. Изотопные определения полевых шпатов и флюидных включений в них выполнены Ю.Н. Демиховым. Анализ содержания H₂O и CO₂ в монофракциях минералов сделан методом протонного магнитного резонанса (ПМР) Л. Пасальской.

Наиболее высокая температура, полученная из расчета по $\Delta \delta^{18}\text{O}$ минерал — вода для одного образца калиевого полевого шпата (возможно, реликтового ортоклаза), составляет $731,7^\circ\text{C}$, что близко к температуре гомогенизации флюидных включений в раннем ортоклазе [14], образовавшемся в гранитах этой же тектоно-метасоматической зоны. Вода в этом образце, присутствующая в повышенном количестве (0,16%), по соотношению значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD соответствует магматической или метаморфической.

Во всех остальных образцах вода флюида (в системе олигоклаз — микроклин — альбит) является метеорной ($\delta^{18}\text{O} - 4,9 \dots - 0,7\text{‰}$; $\delta\text{D} - 81 \dots - 38\text{‰}$), причем количество ее систематически увеличивается в приведенном ряду минералов. Изотопная температура практически одинакова для всех разновидностей полевых шпатов ($260\text{--}280^\circ\text{C}$ и ниже) и относится к интервалу, промежуточному между максимальной температурой гомогенизации флюидных включений в альбите-1 (собственно щелочной метасоматоз) и альбите-2 (продуктивные ассоциации), что совершенно естественно, учитывая методику изотопного анализа с разрушением образца.

Изменение в минералообразующей системе содержания углекислого газа и изотопного состава входящих в него углерода и кислорода согласуется с эволюцией минералообразующего флюида из существенно газового в газовой-жидкий и существенно жидкий. Эта эволюция сопровождалась последовательным отложением графитовой и карбонатной составляющих в доальбититовый период и затем окислением графита и перераспределения карбонатов в процессе натриево-карбонатного метасоматоза.

Взаимосвязь ураногенеза и карбонатообразования очевидна и подтверждается анализом геохимических систем газовой-жидких включений в полевых шпатах и кварце рудных зон [15]. Эти данные свидетельствуют о накоплении гидрокарбоната в растворе на последних стадиях рудообразования при температуре ниже 250°C ($120\text{--}240^\circ\text{C}$). При многократном замораживании и последующем оттаивании низкотемпературных включений удается вырастить кристаллы гидрокарбоната. Увеличивается и количество CO_2 в газовой фазе включений. Как правило, порогом «взрывания» углекислотных включений является температура $240\text{--}300^\circ\text{C}$ (плотность CO_2 равна $0,73\text{ г/см}^3$). Водно-солевые включения и включения с углекислым газом, принадлежащие к одному семейству (одного генезиса) гомогенизируются при температуре $180\text{--}200^\circ\text{C}$ и давлении $0,67 \times 10^8\text{ Па}$. При температуре $120\text{--}160^\circ\text{C}$ происходит гомогенизация водно-солевых, без примеси CO_2 , включений. Интервал $300\text{--}180^\circ\text{C}$, таким образом, может рассматриваться как температура начала и завершения разрушения уранил-карбонатных комплексов и рудоотложения. Действительно, по экспериментальным данным Г.Б. Наумова [16] и Р.П. Рафальского [17] уранил-карбонатные комплексы наиболее растворимы и устойчивы в щелочных и близонейтральных растворах при умеренно повышенной температуре ($250\text{--}300^\circ\text{C}$). При 200°C растворимость этих комплексов невелика и увеличивается с ростом парциального давления CO_2 .

Выводы

Исследование полевых шпатов альбититовых месторождений перехода натриево-кальциевые плагиоклазы — калиевые полевые шпаты — альбит позволяет отнести их к разным этапам минерализации: ультраметаморфическому, постгранитизационному и гидротермально-метасоматическому. Первый проявлен реликтовыми плагиоклазами (андезином и олигоклазом) и твид-ортоклазом, с температурой образования порядка $630\text{--}730^\circ\text{C}$ (не ниже 500°C). Второй представлен микроклин-пертитом, который, судя по содержанию альбитового минала, относится к амфиболитовой фации. Температура гомогенизации газовой-жидких включений в микроклине достигала $400\text{--}420^\circ\text{C}$, в сосуществующем с микроклином кварце до 465°C (не выше $450\text{--}500^\circ\text{C}$). Третий включает в себя альбит двух генераций: крупнотаблитчатый альбит-1 (а также шахматный альбит) собственно альбититов с максимальной температурой гомогенизации флюидных включений $300\text{--}410^\circ\text{C}$ и мелкокристаллический и лейстовый альбит-2 рудных ассоциаций, начальная температура которых составляет $240\text{--}260^\circ\text{C}$. В этом температурном интервале система альбит — метеорная вода была близка к равновесной.

В калиевых полевых шпатах встречаются следующие структурные состояния их трансформации: реликтовый твид-ортоклаз — шахматная структура — решетчатый микроклин (А/Р-структура) — А-структура (двойникование по альбитовому закону) — монодоменный микроклин.

Химический состав микроклина отличается от теоретического дефицитом щелочей относительно кремния и алюминия при калий-натриевом отношении, характерном для гранитоидов амфиболитовой фации. Количество ортоклазовой молекулы изменяется от 62,8 до 79,1% с увеличением от гранитов к мигматитам, а количество альбитовой молекулы снижается от 35,4 до 15,7% при содержании анортита 0,8–5,0%. Состав метасоматического альбита оказывается близким к стехиометрическому; содержание альбита в нем равно 86,9–97,1%, анортита — 1,9–12,5%, ортоклаза — 0,5–1,7%.

Среди элементов-примесей, входящих в кристаллическую решетку щелочных полевых шпатов, характерными являются рубидий и стронций. Рубидий накапливается преимущественно в микроклине, резко количественно снижаясь в альбите. Стронций, в силу геохимической связи с анортитовым миналом, образует повышенные концентрации в плагиоклазах. Отношение Rb/Sr позволяет различать три типа полевых шпатов: для олигоклаза оно составляет 0,52–0,69; для микроклина — 0,8–10,75; для альбита — 0,005–0,09.

Уран и торий в полевошпатовой матрице не относятся к структурной примеси. Уран присутствует в различных формах: от равномерно рассеянного или входящего в качестве изоморфной примеси в акцессорные минералы (изначально присутствующего в минерале) до сорбированного микровключениями новообразований или образующего собственные минералы урана (наложенного). Торий, практически не участвуя в рудном процессе, входит в состав микровключений акцессориев, в основном монацита и циркона.

Пространственная связь месторождений урановорудных альбититов с породами амфиболитовой фации метаморфизма определена, по-видимому, условиями, благоприятными для формирования флюидной системы. Водный флюид оказывал катализирующее воздействие на процесс превращения твид-ортоклаза в микроклин. Состав и структурные особенности микроклина подчеркивают возможность генерации исходного (высокотемпературного) флюида в процессе раннего кремниево-калиевого метасоматоза.

Эволюция флюидной системы в процессе диафореза сопровождалась увеличением подвижных форм урана с последующей его реализацией в щелочных натриево-карбонатных метасоматитах. Основу флюида в течение постгранитизационного и гидротермально-метасоматического этапов составляла метеорная вода. Температурный интервал 300–180°С характеризует начало и завершение разрушения уранил-карбонатных комплексов и рудоотложения.

В заключение авторы считают своим долгом отметить, что в процессе работы над статьей пользовались консультациями В.С. Мельникова.

1. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б.. Киев: Наук. Думка, 1995. — 396с.
2. Стариков В.Г. Возможности метода определения структурных характеристик щелочных полевых шпатов по шести рефлексам порошкограмм // Минерал. журн., 1982. — № 4. — С. 90–94.
3. Фомин Ю. А., Демихов Ю. Н. Изотопный состав кислорода и водорода воды газовой-жидких включений в полевых шпатах натриево-карбонатных метасоматитов докембрия // Докл. АН Украины. — Сер. Б. — 1990. — № 10. — С. 26–29.
4. Мельников В. С. Трансформация твид-структуры ортоклаза в решетчатый микроклин // Минерал. журн., 2005. — 27. — № 2. — С. 9–31.
5. Мельников В.С. Генетическое значение инверсионного перехода санидин/микроклин. 1. Флюидный фактор в трансформации двойниковой структуры щелочных полевых шпатов // Минерал. журн., 2009. — 31. — № 4. — С. 16–29.
6. Фомин Ю.А., Лазаренко Е.Е. Температурные условия формирования ураноносных альбититов Украинского щита // Доп. НАН України. — 2009. — № 8. — С. 120–126.
7. Бакаржиев А. Х., Коваль В. Б., Фомин Ю. А. и др. Эволюция уранового рудообразования в докембрии Украины // Минерал. журн. — 1997. — 19. — №5. — С.35–39.
8. Комаров А.Н., Черкашин Л.А. Редкометалльные тектоно-метасоматические зоны Украинского щита. — Киев: Наук. Думка, 1991. — 180 с.
9. Усенко И.С., Рокачук Т.А., Крамаренко Н.К. и др. Щелочные полевые шпаты гранитоидов Украинского щита. — Киев: Наук. Думка, 1980. — 196 с.
10. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. — Москва: Мир, 1966. — 481 с.

11. Сендеров Э.Э., Яськин Г.М., Бычков А.М. Влияние щелочного раствора на упорядочение Al – Si в калиевом полевоом шпате // Геохимия, 1975. — №12. — С. 1826–1826.
12. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Сушук Е. Г. Поведение урана в процессах эволюции альбититовых месторождений Кировоградского мегаблока // Доп. НАН України. — 2010. — № 1. — С. 131–137.
13. Шербаков И.Б. Петрология Украинского щита. — Львов: ЗУКЦ, 2005. — 366 с.
14. Гнатенко О.В. Температурные условия образования альбититов на одном из месторождений урана в докембрии // Геологич. журн., 1976. — 36. — Вып. 4. — С. 134–139.
15. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Лазаренко Е.Е. Модель эволюции рудообразующей флюидной системы Севериновского месторождения урана (Украинский щит) / Геохімія та екологія. Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. — Київ, 2003. — Вип. 8. — С. 169–178.
16. Наумов Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. — Москва: Атомиздат, 1978. — 213 с.
17. Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. — Москва: Атомиздат, 1973. — 230 с.

Фомін Ю.О., Лазаренко О.Є. ЛУЖНІ ПОЛЬОВІ ШПАТИ УРАНОНОСНИХ АЛЬБІТИТІВ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Наведено дані мінералого-петрографічних, петро- і геохімічних, рентгеноструктурних, ізотопних та термобарогеохімічних досліджень польових шпатів Северинівського і Ватутінського родовищ уранорудних альбітитів. Розглянуто еволюцію мінералів у ряді Na-Ca плагіоклази (+ортоклаз) — мікроклін — альбіт в температурних умовах від 730–630 до 260–240° С.

Fomin Y., Lasarenko H. FELDSPARS OF URANIUM-BEARING ALBITITES OF THE CENTRAL PART OF UKRAINIAN SHIELD

The data of mineralogic-petrographic, petro- and geochemical, X-ray, isotopic and thermobarogeochemical investigations of feldspars from Severinovsk and Vatutinsk uranium albitite deposits have been resulted. Evolution of the mineral row Na-Ca plagioclase (+orthoclase) — microcline — albite at the temperature conditions from 730–630 to 260–240° C have been considered.

Е.Г. Сушук

Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УРАНОНАКОПЛЕНИЯ В ХОДЕ ЛИТОГЕНЕЗА БАЗАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАННЕГО МЕЛА НА ЮЖНОМ СКЛОНЕ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Миграция и концентрация урана в базальной терригенной толще раннего мела на южном склоне Украинского щита закономерно связаны со стадиями литогенеза осадочного чехла. В период седиментогенеза накопились устойчивые к выветриванию минералы, содержащие уран и торий. Формирование рудных концентраций происходило из грунтовых вод с относительно невысоким содержанием урана на сульфидно-глеевых геохимических барьерах в процессах позднего диагенеза и эпигенеза. Эпигенетические преобразования способствовали осаждению урана также из седиментационных вод благодаря сочетанию процессов сорбции и восстановления.

В истории развития Украинского щита, как и всей Восточно-Европейской платформы, в конце киммерийской и начале альпийской эпох выделяются два тектоно-седиментационных цикла — юрский и меловой — с последовательными стадиями эволюции трансгрессивно-регрессивных и континентальных режимов и соответствующими комплексами фаций. При этом главным поставщиком материала в мезозойскую эпоху были породы докембрийского фундамента. Что касается рудообразующих компонентов, участвовавших в процессах осадочной минерализации на территории УЩ и его склонов, то они связаны с верхней частью земной коры, где они вовлекались главным образом в экзогенную миграцию. Это подтверждают комплексные изотопные исследования, проведенные рядом учёных [5].

На южном склоне Украинского щита наиболее древними фанерозойскими образованиями являются отложения нижнего мела, представленные комплексами континентальных фаций неокома-апта мощностью до 70–80 м. Они заполняют пологие протяженные палеодолины в кристаллическом фундаменте, зачастую отсутствуя на водоразделах; перекрываются морскими отложениями альба (комплекс органогенно-кремнистых пород, глауконитовых песков и песчаников), турона (известковистые песчаники, глины, мергели, мел), палеогена (глауконитовые и известковые песчаники, пески, глины с прослоями известняков) и неогена (глины с прослоями известняков). Общая мощность мезокайнозойских отложений составляет 300–400 м.

В континентальных отложениях нижнего мела на южном склоне УЩ известны Новоодесское, Висуньское и Молочанское рудопроявления урана и ряд аномальных точек с повышенными содержаниями урана и тория, расположенные в древних долинах на поверхности кристаллического щита [1]. Древние долины, прорезающие поверхность докембрийского фундамента, сформировались в грабен-впадинах, вытянутых с севера на юг, в сторону морского бассейна, существовавшего в аптский век (Врадиевская, Ново-Одесская, Ингулецкая, Белозерская, Молочанская и др.). Долины, несомненно, испытали ряд преобразований со времени заложения, особенно в периоды тектонической активности, но в целом в течение мезозоя общий рисунок гидросети сохранялся. Они прошли до пяти стадий развития, отражавших разнонаправленные блоковые движения фундамента.

Роль долин в формировании металлогенических особенностей фанерозойских осадочных формаций на южном склоне УЩ исключительно велика. Это и пространственно ориентированные и локализованные потоки поверхностного и подземного стока, дренировавшие конкретный участок области питания с присущими ему геохимическими и металлогеническими чертами; и пути миграции разнообразных форм хемогенной, терригенной, органогенной, в том числе рудной компоненты; и поле дифференциации этих составляющих; и участки возникновения и развития физических и разнотипных

геохимических барьеров; и резервуары для осадконакопления и рудообразования на ранних и поздних стадиях литогенеза; и пути кратковременных, пульсирующего типа ингрессий, а также транзита моря на начальных стадиях трансгрессии.

Основной принцип экзогенного уранового рудообразования — сопряженность рудного процесса со стадиями литогенеза вмещающих пород. При этом для осадочных сингенетических и эпигенетических рудных месторождений характерна конвергенция признаков, в силу чего задача реконструкции их генезиса значительно усложняется и требует не только изучения морфологии и состава оруденения, но и литолого-геохимического и фациально-стадиального исследования самих рудовмещающих осадочных толщ. Поэтому нами изучены закономерности накопления и перераспределения радиоактивных элементов на разных стадиях литогенеза терригенной толщи раннего мела [6].

Литолого-фациальная характеристика нижнемеловых отложений. Слабая палинологическая характеристика нижнемеловых толщ, сложное литолого-фациальное строение по латерали и разрезам, миграция разновозрастных фаций в пространстве, отсутствие маркирующих горизонтов затрудняют их расчленение и выявление металлогенетических особенностей. В связи с этим континентальные отложения мела на южном склоне УЩ разделяются преимущественно по литологическим признакам. В.Х. Геворкян [1] в основании нижнего мела выделяет глинисто-каолиновый бокситоносный комплекс неоком-апта, который отличается повышенной ураноносностью. Он перекрывается песчано-глинистым прибрежно-морским комплексом апта и далее вверх по разрезу морскими отложениями верхнего мела, палеогена и неогена.

Ураноносные отложения нижнего мела, залегающие на коре фундамента, разделены нами по литологическим, минералого-геохимическим и радиогеохимическим свойствам на две пачки. В основании нижней пачки, отвечающей глинисто-каолиновому бокситоносному комплексу, залегает горизонт «незрелых» пород, представленных каолинами запесоченными, щебнистыми с прослоями чистых каолинов, красных и пёстрых каолиновых глин и бокситов. По сути это — делювий, перемещённая (аллохтонная) кора выветривания. В ней встречаются обломки углефицированной растительности, ходы червей и прослой древней почвы с вертикально расположенными углефицированными корнями растений. В направлении от домеловых поднятий фундамента к осевым частям палеодолин наблюдается фациальное замещение аллохтонной коры выветривания каолинистыми хлидолитами и песчаниками.

Выше аллохтонной коры выветривания в пределах нижней пачки залегают древние почвы (хлидолиты с вертикально расположенными углефицированными корнями растений), пролювиальные песчаники, реже — пески. В направлении от древних поднятий к осевым частям палеодолин весь этот комплекс отложений также замещается хлидолитами. С запада на восток на протяжении 500 км вдоль склона щита среди этих отложений увеличивается количество веерно-отстойных образований, представленных вторичными каолинами, каолиновыми глинами, алевролитами с прослоями бурых углей мощностью от нескольких до 20–30 см. То есть, осадконакопление происходило в условиях слабо расчленённого побережья с заболоченной, часто затоплявшейся морем сетью широких балок.

Верхняя пачка, отвечающая прибрежно-морскому комплексу апта, по В.Х. Геворкяну, по литологическому составу и фациальным условиям осадконакопления в целом отличается от нижней. На западе региона в верхней пачке преобладают чёрные мелко- и тонкозернистые пески, которые хорошо отсортированы, содержат прослой чёрных глин, иногда с углефицированными обломками тростника. Фациально пески и песчаники замещаются хлидолитоподобными глинами. В средней части склона количество чёрных песков уменьшается, а ещё далее на восток они сменяются толщей переслаивания песчаников и глин, часто с отпечатками корней растений и обломками углефицированной древесины. Присутствие в верхней пачке глауконита говорит о том, что отложения накапливались в основном в мелководно-морских, прибрежно-морских, лиманных, озёрно-лагунных условиях, хотя в низах её изредка встречаются аллювиально-пролювиальные пески и гравелиты временных русел.

В неоком-аптских отложениях по содержанию железа и соотношению его минеральных форм нами выделено несколько минералого-геохимических типов пород: глауконит-ильменитовый, глауконит-пиритовый и гидрогематитовый. Они различаются по общему содержанию железа, по соотношению его обломочных и растворимых форм, в том числе Fe^{3+} окисного, Fe^{2+} карбонатно-хлоритного и Fe^{2+} пиритного, а также по содержанию $C_{орг.}$ и CO_2 . Эти показатели свидетельствуют как об условиях осадконакопления, так и последующих процессах диагенеза [4].

Глауконит-ильменитовый тип пород отличается низким валовым содержанием железа (до 0,5%), преобладанием обломочных форм и низким содержанием растворимых форм железа двух- и трёхвалентного при относительно высоком содержании органического углерода. Это может указывать на формирование пород за счёт переотложения продуктов каолинит-гидрослюдистой зоны коры выветривания, из которой были вынесены растворимые формы железа и сохранились только обломочные (ильменит, гематит и др.).

Глауконит-пиритовый тип пород (обычно серого, реже — белого цвета) содержит значительные количества железа двухвалентного растворимого (глауконит, гидробиотит, реже хлорит и сидерит) и железа двухвалентного пиритного (пирит, реже марказит) примерно в равных количествах, при $C_{орг.} > 1\%$. С увеличением содержания $Fe^{2+}_{карб.+хлорит.}$ и $Fe^{2+}_{пирит.}$, то есть степени восстановленности пород, в них возрастает содержание урана.

Гидрогематитовый тип пород (красноцветный) характеризуется высоким содержанием общего железа (6–8%), с преобладанием окисной формы Fe^{3+} . Содержание обломочной формы железа также повышено по сравнению с другими минералого-геохимическими типами пород, что связано с низкой растворимостью гидрогематита и фиксацией части содержащегося в нём железа в обломочной форме. Количество органического углерода и CO_2 малое. Эти отложения, типичные для гумидного климата, формировались за счёт переотложения продуктов зоны полуторных окислов коры выветривания.

Радиогеохимическая характеристика. Мигматиты кристаллического фундамента на всём протяжении южного склона УЩ характеризуются приблизительно одинаковыми содержаниями урана (около $4 \cdot 10^{-4}\%$), но различными содержаниями тория. Торием обогащены кристаллические породы в западной части склона (около $40 \cdot 10^{-4}\%$ по сравнению с $10–12 \cdot 10^{-4}\%$ в средней и восточной частях).

Кора выветривания характеризуется более разнообразными содержаниями урана и тория на территории южного склона. Наблюдается обогащение этими элементами почти вдвое автохтонной (в среднем $9,5 \cdot 10^{-4}\%$) и ещё в большей степени аллохтонной (в среднем $16,7 \cdot 10^{-4}\%$) коры в западной части склона и резкое возрастание содержания тория в аллохтонной коре ($48,7 \cdot 10^{-4}\%$) в средней части склона. Увеличение содержания урана в аллохтонной коре выветривания говорит о его привносе в процессе транспортировки, осадконакопления или диагенеза. В то же время наблюдается вынос урана и тория из коры выветривания на некоторых участках средней и восточной частей склона УЩ.

В отложениях нижнего мела среднее содержание урана составляет $15,5 \cdot 10^{-4}\%$, уменьшаясь с запада на восток на протяжении 500 км от Новоодесской грабен-впадины до Молочанской. Эта тенденция сохраняется как для нижней и верхней пачек мела в целом, так и для отдельных литологических и фациальных разновидностей пород. Отложения нижней (базальной) пачки значительно обогащены ураном и торием по сравнению с отложениями верхней пачки. Среднее содержание урана в нижней пачке составляет $22,8 \cdot 10^{-4}\%$, в верхней — $8,6 \cdot 10^{-4}\%$; содержание тория в нижней пачке — $37,7 \cdot 10^{-4}\%$, в верхней — $12,8 \cdot 10^{-4}\%$.

В нижней пачке наиболее обогащены ураном каолиновые глины, примерно в 2–2,5 раза по сравнению с древними почвами и в 3 раза по сравнению с пролювиальными песчаниками (до $43,9 \pm 17,7 \cdot 10^{-4}\%$). Эта тенденция, при различных средних содержаниях урана в каолиновых глинах, прослеживается на всём протяжении южного склона УЩ. Одновременно с ураном глины обогащены торием, хотя и в меньшей степени. По-видимому, наряду с присутствием уран- и торийсодержащих минералов, оба элемента находятся в сорбированной форме в каолините.

Среди пород верхней пачки наиболее обогащены ураном и торием пески и песчаники пролювиального и прибрежно-морского генезиса (конусы выноса в море) — $15,5 \cdot 10^{-4}\%$ U и $25,0 \cdot 10^{-4}\%$ Th. Несколько ниже содержания урана и тория в озёрных и лиманных чёрных глинах и заметно более низкими средними содержаниями урана и тория отличаются лиманные чёрные и белые кварцевые пески — $7,0-5,5 \cdot 10^{-4}\%$. В целом в разрезе апта заметна приуроченность более высоких содержаний урана к породам, содержащим большее количество каолинита.

В морских отложениях мела, перекрывающих толщу апта, отмечается уменьшение содержаний урана и тория от терригенных пород альба к кремнистым породам сеномана и далее — к карбонатным породам турона (от 3,3 до $1,2 \cdot 10^{-4}\%$ U и от 10,6 до $2,8 \cdot 10^{-4}\%$ Th) [6].

Характеристика оруденения. Прослой пород, обогащённые ураном до 0,005–0,02%, образуют пластовые «рудные» тела незначительной мощности и протяженности в аллохтонной коре выветривания (каолинах песчаных, кварцевых песчаниках на каолиновом цементе, вторичных каолинах) либо в древних почвах, хлидолитах и пролювиальных песчаниках, обычно сильно каолинистых, обогащённых углефицированным растительным детритом и, как правило, пиритизированных. Наиболее высокие концентрации урана (и тория) приурочены к подножиям древних поднятий фундамента и к верховьям палеодолин, уменьшаясь в направлении осевых частей последних.

Минералого-петрографическое изучение уранового оруденения показало, что уран содержится в следующих формах:

- а) в окислах (преимущественно черни, реже настуран);
- б) в сорбированном виде в каолините и углефицированной органике;
- г) в обломочных минералах — урансодержащих цирконе, ортите, монаците, ксенотиме, цоизите, лейкоксене;
- д) в пирите.

Баланс урана в рудных пробах показал, что в углистых алевролитах и песчаниках с пиритизированным и углефицированным растительным детритом 10–20% общего количества урана в породе приходится на тяжелую фракцию. До 80% урана от общего его количества в породе в ряде случаев содержится в каолиновом цементе в сорбированном виде (равномерно рассеянные треки на микрорадиографиях), а также в углефицированном растительном детрите — корнях, обломках древесины, углях.

Раздельное определение урана в углефицированной древесине, корнях и углях показало, что наиболее обогащены ураном углефицированные корни (до 51,0 г/т). В древесине содержание урана около 24,4 г/т, а в углях — 14,0 г/т. Максимальная концентрация урана установлена в чёрном углеродистом веществе из рудной пробы — 150 г/т. При этом, как показало определение общего и подвижного урана, значительная часть урана, приуроченного к органическому веществу, находится в подвижной форме, т.е. представлена, очевидно, окислами. Углефицированные растительные остатки содержат также повышенные содержания Cr, V, Zr, Ba, Pb, Zn, Cu, Ni. Зола углей и углефицированных корней на Новоодесском рудопроявлении содержит 300–400 г/т меди. Содержание урана в пирите — 1,7–3,3 г/т, причём подвижный уран составляет только около 30% от общего количества, связанного с пиритом. В пирите, который замещает углефицированные корни, в некоторых случаях установлено 400–500 г/т свинца — в 15–20 раз больше, чем в пирите, образующем стяжения [6].

Урановые и урансодержащие минералы устанавливаются в тяжелой фракции шлихов. Окислы урана образуют мелкие зёрна неправильной формы чёрного цвета. Урановая чернь встречается также в гнёздах червеобразных кристаллов каолинита, образовавшихся при перекристаллизации каолинового цемента, совместно с новообразованными сидеритом, пиритом и марказитом. Урансодержащий циркон присутствует в виде призматических и дипирамидальных кристаллов молочно-белого и бурого цвета, метамиктный. Основную часть тяжелых фракций составляют пирит, циркон и турмалин. В количестве 5–10% или редких зёрен присутствуют монацит, ксенотим, ортит, цоизит, эпидот, рутил, анатаз, лейкоксен, ильменит, гранат, глауконит, сидерит.

Стадии литогенеза и уранонакопление.

Седиментогенез. Осадконакопление происходило в зоне слабо расчленённого прибрежья, которое то заливалось морем, то освобождалось от него, т.е. чередовались субаквальные и субаэральные условия седиментогенеза. Близкая область сноса продуктов каолиновой коры выветривания и перенос кластического материала водными потоками обусловили накопление устойчивых к выветриванию минералов и среди них уран-торийсодержащих циркона, ортита, цоизита. Кроме того, миграция урана из областей сноса осуществлялась, вероятно, в растворах и взвешях, в частности, в сорбированном виде на каолините. Повышенные концентрации в каолините не только урана, но и тория позволяют предположить также сорбцию последнего и перенос на каолините.

Повышенные концентрации радиоактивных элементов тяготеют к нижней части отложений неоком-апта, располагаясь в аллохтонной коре выветривания (запесоченные каолины, кварцевые песчаники на каолиновом цементе, вторичные каолины), либо в прослоях каолинистых пород среди древних почв, пролювиальных песчаников и хлидолитов. Как уже указывалось выше, наиболее высокие содержания тяготеют к подножиям древних поднятий фундамента. В направлении осевых частей палеодолин содержания урана и тория уменьшаются. Постоянная пространственная связь урана и тория, их общее тяготение к склонам палеоподнятий свидетельствуют о россыпном (делювиальном, коллювиальном, пролювиальном) происхождении значительной части их концентраций, а также о довольно близком расположении источников сноса. На это же указывают плохая сортированность осадочных пород, их «мусорный» характер, преобладание обломочных минералов железа, широкое распространение уран-торий-содержащего циркона.

Диagenез. Особенностью литогенеза отложений неоком-апта, особенно его нижней пачки, является чередование морского субаквального диагенеза с его восстановительной средой и континентального субаэрального (экзодиагенеза) с привнесением урана грунтовыми водами. При этом и заведомо морские отложения (с глауконитом), и континентальные (с корнями растений) относятся к пиритовому минералого-геохимическому типу, что говорит о насыщении континентальных отложений морскими сульфатными водами, диагенетической сульфатредукции и пиритообразовании.

Геохимическая обстановка экзодиагенеза характеризовалась окислительными условиями. Об этом свидетельствуют пустоты выщелачивания и «сторевавшая» органика в древних почвах, а также степень окисленности углефицированного детрита ($CO = +0,005 \div 0,017$, по определению В.А. Успенского) [2]. Иногда наблюдается развитие гидроокислов железа вблизи обломков углефицированной растительности. Однако в большинстве случаев в растительный детрит углефицированные корни сохраняют свою форму, структуру и чёрную окраску, что говорит о высоком стоянии грунтовых вод и постоянной тенденции к погружению склона.

Восстановительные периоды диагенеза отложений апта характеризовались специфическими условиями: во-первых, слабокислой средой и большим количеством сорбента (каолинита), во-вторых, глеевой, а местами и сероводородной обстановкой и довольно высоким содержанием органического углерода. Экспериментально доказано, что в сероводородной слабокислой среде в присутствии сорбента уран осаждается почти полностью — до аналитического нуля, причём состав сорбента в данном случае роли не играет. Вероятно, причиной является сочетание сорбции и окислительно-восстановительного процесса. Сорбционное сгущение урана в плёночной воде на контакте с твёрдой фазой должно повышать Eh восстановления, расширяя тем самым возможность выпадения его минеральной (оксидной) формы, что наблюдается в опытах и при изучении природных объектов. Это обстоятельство, трудно учитываемое теоретическими расчётами, играет существенную роль в экзогенных процессах осаждения урана [2].

Исходя из экспериментальных данных о накоплении урана в осадках, можно условно выделить две фазы: а) сорбционное извлечение урана из разбавленного раствора (фиксация) и б) восстановление с образованием свободной оксидной формы [3].

В восстановительные периоды диагенеза наряду с осаждением и сорбцией урана происходит восстановление железа с образованием пирита, сидерита, железистых

гидрослюды. За счёт восстановительных седиментационных вод, заключённых в толще апта, происходит обеление красноцветных осадков (аллохтонной коры, глин, песчаников), послойное или в виде пятен, и перераспределение железа. Сидерит образует мелкие округлые выделения размером 1–2 мм, кристаллические агрегаты и отдельные кристаллы (плоские ромбоэдры). Пирит, помимо обычной тонкой вкрапленности, иногда образует крупные (до 5–6 см) желваки или замещает бобовины гидроокислов железа в обелённых участках бокситоподобных глин остаточной коры выветривания.

В процессе восстановления продуктов аллохтонной коры выветривания седиментационными водами происходит миграция органического вещества в виде гуминовых и фульвиокислот и образование чёрного углеродистого вещества в виде мелких (до 1 мм) вкрапленников, иногда замещаемых пиритом. В цементе песчаников в ассоциации с пиритом и марказитом наблюдаются мелкие (доли мм) редкие вкрапленники окислов урана [6].

Катагенез. Граница между поздним диагенезом и катагенезом для отложений неокома южного склона УЩ является весьма условной. В результате погружения отложений на протяжении позднего мела, среднего и позднего палеогена, раннего неогена породы неокома испытали только слабую литификацию, которая не зашла далеко в связи с малыми глубинами (300–400 м) их залегания от поверхности. Не подвергались отложения нижнего мела и регрессивному эпигенезу, так как они перекрыты водоупорными толщами отложений верхнего мела и палеогена. По-видимому, изменения пород неокома на стадии катагенеза связаны, в основном, с движениями седиментационных вод и трещинных вод фундамента по мелким разрывным нарушениям, возникающим в процессе тектонических движений в периоды активизаций. Обычно такие нарушения отмечаются в виде трещин со следами скольжения в коре выветривания и в отложениях мела (преимущественно глинистых) на границе между поднятиями и впадинами фундамента.

В участках трещиноватости отмечается перекристаллизация породобразующего каолинита, образование гнёзд его червеобразных кристаллов, между которыми устанавливаются урановые черни. В данном случае, вероятно, происходит самоочистка каолинита при его кристаллизации. Здесь же отмечаются скопления новообразованного сидерита, вкрапленники и сплошные выделения кристаллического пирита. В редких случаях в ассоциации с пиритом наблюдаются мелкие выделения настурана, что говорит о непосредственном осаждении урана из концентрированных на отдельных участках седиментационных растворов.

Возраст урановой минерализации, определённый В.А. Анисимовым изотопно-спектральным методом, составил в среднем 120 ± 10 млн. лет [1], что совпадает с возрастом вмещающих пород, подтверждает её осадочное происхождение и образование на ранних стадиях литогенеза. Как уже указывалось выше, особенностью осадочной толщи неокома было чередование морского субаквального диагенеза с его восстановительной средой и континентального экзодиагенеза с привнесением урана в грунтовых водах. В периоды привноса уран попадал в осадок, характеризующийся слабокислой средой, большим количеством сорбента (преимущественно каолинита), восстановительной глеевой, а местами и сероводородной обстановкой и довольно высоким содержанием органического вещества. Эти условия, обеспечившие сочетание сорбции и восстановления, привели к накоплению урана даже из относительно бедных им грунтовых вод гумидноклиматической зоны. Локализация урановых проявлений на ранних стадиях литогенеза подтверждается также расположением их на склонах и верховьях долин и тесной связью с областями сноса.

Выводы

- Детальное изучение урановых проявлений в континентальных отложениях раннего мела на южном склоне Украинского щита показало сопряженность рудного процесса со стадиями литогенеза вмещающих пород.
- Общей чертой процессов, определяющих поведение урана в осадочной толще сероцветных меловых пород, является сульфидно-глеевый характер позднего диагенеза и эпигенеза, протекавших в мезозойскую гумидно-климатическую эпоху.

- Накоплению урана из относительно бедных им грунтовых вод способствовал состав пород, обеспечивший возникновение геохимических барьеров и сочетание сорбции и восстановления.

- Сопряженность рудного процесса со стадиями литогенеза вмещающих пород подтверждается расположением рудопоявлений на склонах и в верховьях палеодолин, тесной связью с областями сноса, вещественным составом оруденения и возрастом урановой минерализации.

1. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев: Наукова думка. 1995. — 396 с.
2. Данчев В.И., Лепкий С.Д., Сушук Е.Г., Шевченко О.Е., Шумлянский В.А. Вопросы теории экзогенного уранового рудообразования. — Препринт ИГФМ АН УССР. — Киев. 1984. — 53 с.
3. Расулова С.Д., Коченов А.В. Экспериментальное изучение механизма осаждения урана в процессе осадкообразования./ Радиоактивные элементы в геологических процессах: Тез. докл. — Душанбе: АН Тадж. ССР, 1975. — С. 161–162.
4. Страхов Н.М., Залманзон Э.Г. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии.// Известия АН СССР, серия геол. — 1955. № 1. — с. 34–51.
5. Шевченко О.Е. Рудообразование ранних стадий литогенеза. — Киев: Наук.думка. 1987. — 143 с.
6. Шумлянский В.А., Сергеев И.П., Сушук Е.Г., Мельниченко Б.Ф. Радиоактивные элементы в процессах мезозойского осадконакопления и эпигенеза осадочных толщ. — Препринт ИГФМ АН УССР. — Киев. 1981. — 49 с.

Сушук К.Г. ЗАКОНОМІРНОСТІ УРАНОНАКОПИЧЕННЯ В ХОДІ ЛІТОГЕНЕЗУ БАЗАЛЬНИХ ВІДКЛАДЕНЬ РАННЬОЇ КРЕЙДИ НА ПІВДЕННОМУ СХІЛІ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.

Міграція та концентрація урану в базальній теригенній товщі ранньої крейди на південному схилі Українського щита закономірно пов'язані зі стадіями літогенезу осадового чохла. В період седиментогенезу накопичились стійкі до вивітрювання мінерали, що містять уран і торій. Формування рудних концентрацій відбувалося із ґрунтових вод з відносно невисоким вмістом урану на сульфідно-глеєвих геохімічних бар'єрах в процесах пізнього діагенезу та епігенезу. Епігенетичні перетворення сприяли осадженню урана також із седиментогенних вод завдяки поєднанню процесів сорбції та відновлення.

Sushchuk K.G. REGULARITIES OF URANIUM DEPOSITION AT THE PROCESS OF LITHOGENESIS OF EARLY CRETACEOUS BASAL SEDIMENTS ON THE SOUTH SLOPE OF UKRAINIAN SHIELD.

The uranium migration and concentration in the basal terrigenous deposits of Early Cretaceous on the South slope of Ukrainian Shield are regularly connected with the stages of sedimentary cover lithogenesis. At the period of sedimentogenesis the stable to weathering uranium and thorium-containing minerals were accumulated. Ore concentrations formation passed from underground waters with concerning non high content uranium on sulfide-gleeves barriers in the processes of late diagenesis and epigenesis. Epigenetic transformations promoted to the sedimentation of uranium also from sedimentary waters owing to combination of sorption and restoration processes.

Ю. А. Фомин, Ю.Н. Демихов

Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины

СУЛЬФИДНАЯ СИСТЕМА В РАННЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ПОРОДАХ ЧЕЧЕЛЕЕВСКОГО ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКОГО УРОВНЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

На основе минералогических, изотопных и термобарогеохимических исследований прослежена эволюция сульфидной системы от исходных метаморфогенных до гидротермально-метасоматических ассоциаций. В рамках этой эволюции проведено сопоставление изотопного состава серы магнитных и немагнитных пирротинов.

Введение. Наиболее широко и достаточно полно сульфидная минерализация Украинского щита описана С.М. Рябоконею [10], однако интересующая нас область в этой сводке почти не затронута, отмечено лишь присутствие пирита, пирротина, халькопирита в гранит-мигматит-гнейсовых толщах центральной части щита. Из многочисленных работ по заявленной теме, на наш взгляд, следует выделить монографию В.Н. Кобзаря [5]. На основе детальной генетической реконструкции гнейсовых толщ ингуло-ингулецкой серии раннего протерозоя Кировоградского блока и сопоставления их с верхними свитами криворожской серии автор пришел к выводу об их фациально-стратиграфической аналогии и общей металлогенической специализации в зависимости от состава денудированного архейского основания.

Проблема усложняется тем, что эта область, будучи весьма сложной в геологическом отношении, вызывает противоречивые суждения, связанные с отнесением пород к разным возрастным подразделением и, в частности, с выделением здесь ранне-протерозойских и архейских образований [1, 15]. Сказанное демонстрируется рисунком и таблицей 1 (см. примечание), где показаны участки, материал по которым, так или иначе, использован в настоящей статье.

Кроме того, исходные породы этих участков, занимающих различное геолого-тектоническое положение, зачастую изменены с проявлением в разной степени процессов ультраметаморфизма и постгранитизационного метасоматоза. Так, Хмелевской и Липняжский участки сложены биотит-графитовыми микрогнейсами с гранатом и амфиболитами с широким развитием аплит-пегматоидной лейкосомы. Дубиновский участок представляет собой массив кальцифиров, переслаивающихся с биотит-графитовыми (+гранат и амфибол) гнейсами и пироксен-гранатовыми кристаллосланцами. Вероятно, в связи с проявлением на северо-востоке участка гранитоидов кировоград-житомирского комплекса, гнейсовая составляющая мигматизирована, кальцифиры скарнированы с образованием амфибол-гранат-магнетитовых скарнов (скарноидов). Савранский участок сложен толщей мигматизированных биотит-графитовых гнейсов с гранатом и силлиманитом, перемежающихся с мигматитами и лейкократовыми биотитовыми гранитами; породы интенсивно микроклинизированы. На всех перечисленных участках вскрыты зоны кварц-сульфидной минерализации с магнетитом. Детально такие образования изучены нами в пределах Восточно-Юрьевского месторождения с промышленным золотым орудением [11]. Кировоградская и Звенигородско-Анновская тектоно-метасоматические зоны характеризуются интенсивным проявлением урановорудного щелочного метасоматоза (Севериновское, Мичуринское и Ватутинское месторождения урана соответственно); сульфиды этих зон также описаны нами ранее [1]. Остальные участки: структуры, вскрытые Криворожской сверхглубокой скважиной [6], а также Базаровская зона и Западно-Ингулецкая полоса (материалы О.А. Крамара), использованные для сопоставления, характеризуют слабоизмененный гнейсовый эдукт.

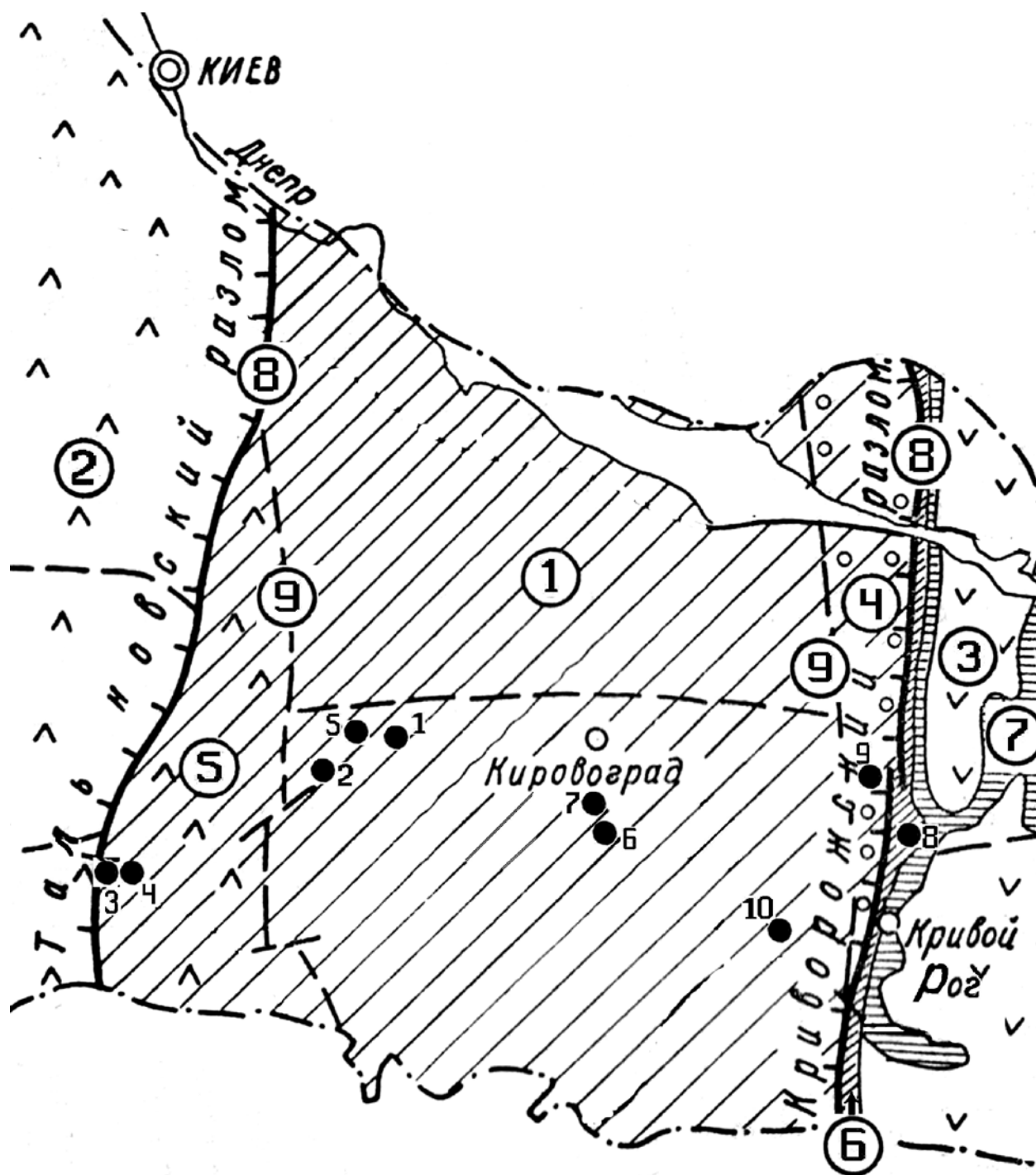


Рис. Схема расположения Кировоградского геоблока и прилегающих структур (на основе работы [1]). Цифры в кружках: Геоблоки 1. Кировоградский. 2. Белоцерковско-Одесский. 3. Приднепровский. 4. Западно-Ингулецкая промежуточная зона в пределах Кировоградского геоблока. 5. Побужская промежуточная зона в пределах Кировоградского геоблока. 6. Криворожская внутренняя зона. 7. Архейские зеленокаменные структуры. 8. Глубинные разломы, разделяющие геоблоки. 9. Разломы внутри геоблоков. Черными кружками обозначены участки проведенных исследований, цифры соответствуют таблице 2

В основу настоящей статьи положены результаты минералогических, изотопных и, отчасти, термобарогеохимических исследований сульфидной минерализации Хмельевского, Липняжского, Дубиновского и Савранского участков, позволяющие проследить трансформацию сульфидной системы от исходной (метаморфогенной) до постметаморфогенной метасоматической.

Геолого-минералогическая характеристика сульфидов. Для Хмелевского участка весьма характерно проявление сульфидов пары пирит-пирротин, принадлежащих к двум разновозрастным и генетически различным минеральным парагенетическим ассоциациям (группам ассоциаций). Пирит и пирротин ранних (метаморфогенных) парагенезисов, нередко в ассоциации с магнетитом и графитом, образуют тонкую вкрапленность и послойные цепочки в гнейсах и кристаллических сланцах, субсогласные с разгнейсованием (сланцеватостью) пород, без проявления каких либо эпигенетических изменений. При этом пирит, как правило, представлен тонкозернистой разновидностью типа мельниковита, халькопирит в пирротине почти не индивидуализирован, что позволяет предположить присутствие этих минералов в виде твердого раствора халькопирротинового состава. В условиях регионального метаморфизма большая часть пирротина «возникла за счет пирита, хотя нельзя исключать и первичного происхождения» какой-то его части [2]. Отметим и некоторую перекристаллизацию сульфидов в связи с проявлением гранитизации гнейсов. Поздний (гидротермально-метасоматический) парагенезис этой же пары сульфидов связан с зонами неравномерного послеметаморфического окварцевания, проявленного различными системами (как послойными, так и секущими) жил и прожилков, а также гнездами. Усиление процесса окварцевания, как правило, связано с предшествующим смятием (катаклизом) или даже дроблением эдукта, в таких участках нередко образуются жильные зоны, зоны брекчий на кварцевом цементе, штокверковые зоны или участки с «сетчатым» характером прожилков. Пирит этих генераций представлен укрупненными метакристаллами правильного габитуса, иногда гнездами с друзовидной формой кристаллов. Пирротин и халькопирит практически всегда индивидуализированы в совместных прожилково-вкрапленных обособлениях. При наличии магнетита или графита они также обособлены и укрупнены. Редкие прожилки кальцита подтверждают регрессивный характер системы.

Липняжский участок. Образцы отобраны из разреза скважин, вскрывших широкую (до 150 м по стволу скв. 31–89), секущую по отношению к вмещающим породам зону кварц-сульфидной Au-содержащей (до 0,1–0,3 г/т) минерализации. Судя по имеющимся данным, зона представляет собой тектоногенный штокверк — серию жил, прожилков и гнезд кварца с прожилково-вкрапленной магнетит-сульфидной минерализацией на фоне слабо окварцованных биотитовых с графитом микрогнейсов и амфиболитов с тонкой вкрапленностью пирита, пирротина, халькопирита. Исходные породы несут следы предрудного катаклаза. По амфиболитам, кроме того, местами развиты скарноиды андродит-эпидот-амфиболового с магнетитом, пирротинном и халькопиритом состава. Наличие в них эпидота указывает на регрессивный характер процесса, отчетливая индивидуализация пирротина и халькопирита отличает эти сульфиды от типично метаморфогенных, а последующее окварцевание (+ поздние сульфиды) позволяет отнести скарноиды к ранним метасоматитам. Сульфиды в штокверковой зоне проявлены достаточно разнообразно: арсенопирит, пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит. Последовательность их выделения согласно минераграфическим исследованиям представляется следующей: (1) кварц-магнетит; (2) кварц-пирит-арсенопирит (пирротин); (3) пирротин-халькопирит-сфалерит [14]. Внутриминерализационная трещиноватость, в частности в магнетите с развитием по трещинам пирита — арсенопирита и пирротина — халькопирита, а также в кристаллическом пирите и арсенопирите с залечиванием микротрещин халькопиритом, пирротинном, позволяет рассматривать приведенные группы минералов в качестве парагенетических ассоциаций. В некоторых образцах, однако, пирит (арсенопирит) и пирротин обнаруживают взаимоотношения, близкие к равновесным.

Савранский участок. Образцы характеризуют геологический переход от биотитовых мигматитов к микроклинитам кварц-микроклинового с хлоритом состава и кварц-мусковитовым с гидрослюдами и хлоритом метасоматитам. Судя по минералогическому составу, эти изменения протекали в регрессивных условиях. Кварц-сульфидная минерализация встречена в разных частях перехода, наиболее высокое содержание золота (до 0,1–0,2 г/т) отмечено в зонке окварцевания мигматитов без микроклинизации. Окварцеванию предшествовал катаклиз пород, отчетливый проявленный по периферии зоны. Из

сульфидов наиболее характерен пирит, образующий метакристаллы правильной формы, гнезда и прожилки. В участках ослабления окварцевания кристаллический пирит почти всегда находится в окружении тонкозернистой мельниковитовой «сыпи», с которой он, по-видимому, связан процессом «собираения». В относительно крупных (0,7–2,0 мм) кристаллах пирита установлены включения мелкокристаллического арсенопирита, ассоциация этих минералов с кварцем является устойчивой. Совместно с кристаллическим пиритом и кварцем часто встречаются также хлорит, мусковит и гидрослюда, но более важной, вероятно, является связь пирита и кварца с участками, обогащенными биотитом вне зависимости от степени хлоритизации последнего. Такая связь, установленная в образцах со значимым содержанием Au, очень характерна для руд «клинцовского» типа [11]. Иногда в кварц-пиритовых участках присутствуют деформированные зерна графита и магнетита, а также пирротина. Чаще всего пирротин и халькопирит в участках окварцевания не только индивидуализированы, но и пространственно разобщены, отмечаемое корродирование ими кристаллов пирита подтверждает парагенетическую последовательность минералообразования, установленную для Липняжского участка. Вместе с тем, в образцах с относительно слабым окварцеванием сохраняется пирротин вне связи с кварцем или в составе пиритовой «сыпи».

Дубиновский участок. Опробованной скважиной вскрыты амфибол-гранатовые с эпидотом и магнетитом скарны (скарноиды) в толще мигматизированных биотит-графитовых с гранатом, магнетитом и сульфидами (халькопирротин, пирит) гнейсов. Участки окварцевания с магнетит-сульфидной минерализацией отчетливо наложены на скарны. Выделенные из гнейсов и плагиомигматитов пирит и пирротин (иногда с незначительной примесью халькопирита и магнетита) представлены тонкой (первичной?) вкрапленностью. В скарноидах пирит и пирротин, обычно в ассоциации с магнетитом, слагают межзерновые участки и гнезда размером до 6 мм. В участках слабого окварцевания скарноидов эти минералы (+халькопирит) морфологически отличаются несущественно, но с усилением интенсивности окварцевания более отчетливо отмечается их связь с кварцем, а также признаки переотложения, например, формирование прожилков и крупнозернистых розетковидных обособлений. Т.е. в данном случае можно говорить о принадлежности минералов в скарноидах и кварцевых зонах к разным парагенезисам.

Изотопный состав С графита и S сульфидов в исходных породах. На всех участках (рисунки, таблица 1), независимо от указанных выше различий, вариации $\delta^{13}\text{C}$ графита (-22,6...-32,7‰) и $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов (-2,8...+20,3‰) близки к междусобой. Соотношения изотопов С графита укладываются в интервал, характерный для биогенного углерода. Содержание углерода в породах при этом отличается, что вполне объяснимо с точки зрения различного состава и степени изменения пород. Изотопные соотношения S сульфидов по участкам, как и средние значения $\delta^{34}\text{S}$, отличаются несущественно. Как видно из полученных результатов, сульфиды характеризуются систематически повышенным относительно метеоритного стандарта содержанием тяжелой серы ^{34}S . При этом, как было показано нами ранее [13], из характерной пары (пирит-пирротин) более показательным является пирротин, для которого интервал $\delta^{34}\text{S}$ совпадает с общим интервалом (-0,1...+17,1‰). Для пирита, при достаточной представительности аналитических данных, он всегда уже (в обобщенном виде +0,4...+11,3‰). Некоторый сдвиг изотопного состава углерода в пользу тяжелого изотопа C^{13} , а также серы в пользу легкого изотопа S^{32} характерен для Кировоградской тектоно-метасоматической зоны, в пределах которой, как отмечалось выше, широко проявлен щелочной (натриевый) метасоматоз, протекавший в окислительных условиях.

Таблица 1. Значения $\delta^{13}\text{C}$ графита и $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов (пирит, пирротин) в породах гданцевско-чечелеевского стратиграфического уровня

№ участка	$\delta^{13}\text{C}$ графита, ‰			$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰		
	число проб	вариации	средне	число проб	вариации	средне
1.	3	-32,7..-22,6	-28,73	26	-0,1...+11,7	+5,30
2.	1	-28,6	-28,6	6	+1,4...+9,1	+4,42
3.	1	-27,2	-27,2	14	+2,9...+14,8	+5,58
4.	1	-27,0	-27,0	8	+2,0...+17,1	+5,98
5.	1	-23,0	-23,0	9	0...+7,9	+3,28
6.	5	-25,9..-20,9	-23,0	22	-0,4..+9,8	+4,29
7.	3	-17,4..-16,6	-16,9	21	-1,0...+11,3	+3,88
8.	9	-31,3..-21,3	-27,0	13	-2,8..+18,6	+7,46
9.	—	—	—	19	-2,5..+20,3	+11,53
10.	—	—	—	4	-1,4..+16,3	+7,32

Примечание. 1. Хмелевской участок: кристаллические сланцы, микрогнейсы биотит-графитовые с сульфидами (пирит, пирротин) и аплит-пегматоидной лейкосомой, каменно-костоватская свита. 2. Липняжский участок: кристаллические сланцы, микрогнейсы биотит-графитовые с сульфидами (пирит, пирротин) каменно-костоватской и амфиболиты рошаховской свит бугской серии, метасоматически измененные, с проявлением скарноидов. 3. Савранский участок: мигматиты биотитовые с гранатом, силлиманитом, графитом и сульфидами (пирит, пирротин) бугской серии, метасоматически измененные, с гранитной лейкосомой. 4. Дубиновский участок: амфибол-гранатовые с магнетитом скарны среди мигматизированных гнейсов биотит-графитовых с гранатом и сульфидами (пирротин, пирит) бугской серии, метасоматически измененные. 5. Ватутинское месторождение урана: мигматиты и гнейсы биотитовые с графитом и сульфидами (пирит) бугской серии, гранитная лейкосома, породы диафторированы. 6. Восточно-Юрьевское месторождение золота: гнейсы биотитовые с графитом и сульфидами (пирит, пирротин) чечелеевской свиты ингуло-ингулецкой серии, пегматоидные граниты, породы местами окварцованы. 7. Кировоградская зона ураноносных альбититов: мигматиты и гнейсы биотитовые с амфиболом, графитом и сульфидами (пирит) чечелеевской свиты ингуло-ингулецкой серии, гранитная лейкосома, породы диафторированы. 8. Криворожская сверхглубокая скважина: сланцы кварц-карбонат-графитовые с полевым шпатом, хлоритом, серицитом и послойными сульфидами (пирит, пирротин), гданцевская свита криворожской серии. 9. Западно-Ингулецкая полоса, Базаровский участок: гнейсы графит-биотитовые с сульфидами (пирит, пирротин) родионовской свиты. 10. Западно-Ингулецкая полоса, район Михайловского месторождения урана: то же.

Следовательно, несмотря на некоторые литологические различия пород, разную степень их метаморфизма, вплоть до гранитизации, а также наличие признаков наложенных процессов, включая скарнирование, потенциально золотоносное окварцевание и ураноносный щелочной метасоматоз, исходные породы несут изотопную «печать» принадлежности к одному (или близкому) стратиграфическому, возрастному, литологическому уровню. В соответствии со стратотипами (свитами) мы назвали этот литолого-стратиграфический уровень гданцевско-чечелеевским [13].

Условия формирования пород этого уровня наиболее детально рассмотрены для гданцевской свиты [6]. Показано также проявление на границе саксаганской и гданцевской свит изотопного скачка (сера), объясняемого всеми исследователями криворожской серии резким глобальным и региональным изменением условий седиментогенеза. В глобальном масштабе — изменение газового состава атмосферы до существенно кислородного, увеличение количества органики и широкое развитие сульфатредуцирующих бактерий. В региональном плане — сульфатредукция в полуизолированных и изолированных бассейнах лагунного типа с ограниченным доступом сульфатных вод, восстановительная обстановка осадкоотложения, обилие органики в илах. Сульфиды с изотопно тяжелой серой в этих условиях могли образоваться в результате биогенного восстановления

захороненных сульфатов на стадии диагенеза. Альтернативой биогенному восстановлению сульфатов может быть их метаморфогенное восстановление до сульфидов при высоких (>500° С) температурах, что отнюдь не противоречит исходно-осадочному их генезису.

Гданцевско-чечелевский (или, с учетом рассматриваемой области — чечелевский) литолого-стратиграфический (и возрастной) уровень соответствует толщам существенно биотитовых и биотит-графитовых гнейсов ингуло-ингулецкой серии на территории центральной части Украинского щита. Являясь устойчивым носителем сульфидной (пирит-пирротиновой) минерализации, этот уровень, в подтверждение выводов В.Н. Кобзаря [5], оценивается как весьма перспективный носитель и источник металлической нагрузки и, прежде всего, урана и золота.

Эволюция сульфидной системы. Изотопное сопоставление серы изученных участков (таблица 2) позволяет установить некоторые общие тенденции. Наиболее полное представление об изотопном составе серы метаморфогенных пирита и пирротина дает Хмелевский участок. Если к выборке добавить сульфиды (пирротин) слабо измененных гнейсов и мигматитов других участков, то общая картина практически не меняется. В частности, для исходного пирротина диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ (‰) по 15 образцам составляет от -0,1 до +17,1; при среднем значении +8,46. Т.е. изотопный состав серы близок к значениям $\delta^{34}\text{S}$, характерным для сульфидов общего литолого-стратиграфического уровня [13] и, вероятно, отражает таковой осадочного цикла. Судить о влиянии на изотопное фракционирование серы процессов ультраметаморфизма (гранитизации) трудно в силу недостаточности систематических наблюдений, однако имеющиеся анализы пирротина из мигматитов позволяют предположить, что это влияние не столь существенно: некоторая его омогенизация при незначительном облегчении средних значений $\delta^{34}\text{S}$.

Таблица 2. Изотопный состав серы сульфидов центральной части Украинского щита

№ п/п	№ скважины	Глубина, м	$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰			
			пирит	пирротин		арсенопирит
				магнитный	немагнитный	
Хмелевский участок						
1.	71–88	237,5 (1)	+7,4	+7,2	+8,7	
2.	71–88	562,5 (2)		+3,2	+0,4	
3.	71–88	571,0 (1)			+5,1	
4.	88–88	357,0 (2)		0; +2,2	+1,5	
5.	88–88	364,0 (1)	+3,5		+3,3	
		364,0 (2)	+3,0	+2,6		
6.	88–88	386,0 (1)		+1,1; +10,2		
7.	88–88	464,0 (1)		+8,7	+5,3	
		464,0 (2)	+1,8	+4,8	+2,1	
8.	88–88	479,0 (1)	+0,4	-0,1	0	
		479,0 (2)	+6,0			
9.	88–88	484,0 (1)	+11,1		+10,6	
		484,0 (2)	+6,4			
10.	88–88	497,5 (1)	+11,3	+11,7	+11,0	
		497,5 (2)	+9,7			
Липняжский участок						
11.	31–89	167,0 (1)			+3,2	
		167,0 (2)		+1,0; +5,0	+1,0	+2,6

№ п/п	№ скважины	Глубина, м	$\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, ‰			
			пирит	пирротин		арсенопирит
				магнитный	немагнитный	
12.	31–89	170,0 (2)	+1,4	+2,1		+3,9
13.	31–89	176,0 (2)		+5,7	+3,3	+4,2; +4,2
14.	31–89	290,0 (2)		+9,1		+2,2
Савранский участок						
15.	6354	239,0 (2)		+9,5	+6,2	
16.	6354	248,0 (2)	+4,2	+2,9	+3,2	
17.	6354	258,0 (2)	+4,2	+14,6	+3,2	
18.	6354	280,0	+5,3			
19.	6354	288,5	+4,2	+9,1		
20.	6354	289,0	+3,3	+14,8		
21.	6354	338,3	+4,5	+8,7		
22.	6355	166,5	+3,4...+3,7			
Дубиновский участок						
23.	6305	61,0		+4,2		
24.	6305	100,0		+17,1		
25.	6305	125,0		+4,0		
26.	6305	182,0	+3,1			
27.	6305	216,0 (2)	+4,2	+7,8	+3,5	
28.	6305	230,0	+2,0	+9,7		

Примечание. Хмелевской участок: 1, 6. Кристаллосланцы (микронефсы) биотит-графитовые с сульфидами (пирит, халькопирротин) 3, 4, 9, 10. То же, окварцованные с метакристаллами пирита, пирротин и халькопиритом. 2, 5, 7, 8. То же, с зонками окварцевания и брекчирования на кварцевом цементе, с кристаллическим и друзовидным пиритом (2), прожилково-вкрапленным пирротин (2) и халькопиритом на фоне мелких послонных прожилково-вкрапленных выделений этих минералов (1). Липняжский участок: 11. Скарноид андродит-эпидот-амфиболовый с гнездами магнетита, пирротина (1) и халькопирита в амфиболитах; зона окварцевания: жильный кварц + магнетит, арсенопирит и пирит (метакристаллы), пирротин (2), халькопирит, сфалерит. 12–14. Амфиболиты окварцованные с вкрапленностью и гнездами магнетита и сульфидов и зонками кварц-арсенопирит-пиритового (метакристаллы) с пирротин и халькопиритом состава. Савранский участок: 15–22. Мигматиты биотитовые с графитом микроклинизированные (до кварц-микроклиновых метасоматитов), с зонками окварцевания + вкрапленность, гнезда и прожилки пирита и пирротина в ассоциации с хлоритом, реже гидрослюдами и гематитом. Дубиновский участок: 23, 25. Амфибол-магнетит-гранатовый скарноид с вкрапленностью, гнездами, прожилками сульфидов (пирит, пирротин). 26, 27. То же, окварцованный, с эпидотом и гнездово-вкрапленными пиритом, пирротин, халькопиритом. 24. Плагиомигматит биотит-гранатовый окварцованный (+ гидрослюда) с прожилками пирита. 28. Гнейс биотит-графитовый с гранатом и сульфидами (пирротин, пирит).

Значительное изменение соотношения изотопов серы в сульфидах связано со сменой прогрессивного метаморфизма регрессивными условиями. Первым процессом, зафиксировавшим такие условия и способствовавшим переотложению сульфидов, можно считать процесс скарнирования. Так, пирротины скарноидов Липняжского и Дубиновского участков обнаруживают близкие значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) и в узком диапазоне: +3,2...+5,0; в среднем по 4 образцам +4,10. При этом в зонах окварцевания Дубиновского участка пирротин и пирит по сере лишь немногим легче, соответственно +3,1...+4,1 и +3,5.

В целом же сульфиды постскарновых кварц-сульфидных ассоциаций (как скарноидов) характеризуются более узким диапазоном изотопного соотношения серы, асимметричным относительно серы исходных сульфидов, со смещением значений $\delta^{34}\text{S}$ в пользу изотопа ^{32}S .

Для пирита $\delta^{34}\text{S}$ (‰) составляет +1,4...+9,7 со средним +5,14 по 14 образцам; для пирротина +2,1...+9,5 со средним +4,49 по 12 образцам. Особняком находится арсенопирит с близкими значениями $\delta^{34}\text{S}$: от +2,2 до +4,2 при среднем по 5 образцам +3,42.

Наблюдаемое облегчение изотопного состава исходно-осадочной серы изученных участков может быть связано как с увеличением окислительного потенциала минералообразующих растворов в ходе позднего метасоматоза, так и с добавкой в этот период глинной серы.

Сравнение рассмотренных сульфидных систем с сульфидами Восточно-Юрьевского месторождения золота, расположенного в мигматизированных биотит-графитовых гнейсах ингуло-ингулецкой серии того же возраста (Кировоградская зона) и отнесенного к золотокварцевому малосульфидному типу [11], демонстрирует сходство минерографических изотопно-геохимических особенностей. В частности, для пирита Юрьевки диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$ (‰) почти не отличается: -0,4...+9,8; среднее по 19 образцам +4,0; для пирротина по 3 образцам равен +6,1...+6,2. Существенное отличие фиксируется только для арсенопирита: +6,8...+9,8; среднее по 6 образцам +7,8.

Гидротермально-метасоматическую природу золотосодержащих кварц-сульфидных зон подтверждают результаты термобарогеохимических исследований [7]. Процесс формирования этих зон на всех четырех участках протекал в близких условиях: в диапазоне температур 455–120° С на фоне падения давления в системе (0,8...0,3)·10⁸ Мпа. Для Восточно-Юрьевского месторождения температурный диапазон аналогичен: 450–100° С [11]. Наиболее реальная температура отложения кварца, вероятно, во всех случаях соответствует более узкому интервалу: 420–260° С.

Изотопное сравнение S магнитных и немагнитных пирротинов. Характерной особенностью изученных пирротинов является их переменная магнитность. Магнитному пирротину, как известно [2], присуща избыточность S по отношению к Fe, в немагнитном пирротине соотношение S и Fe приближается к стехиометрическому. Магнитная и немагнитная (электромагнитная) фракции присутствуют в составе пирротина всех участков и генераций. На Хмелевском участке, который отличается от остальных относительно невысокой интенсивностью эпигенетических процессов, пирротины обеих групп (магнитные и немагнитные) обнаруживают изотопное сходство (таблица 3): $\delta^{34}\text{S}$ (‰) составляет соответственно -0,1...+11,7 при среднем по 11 обр. +4,7; 0...+11,0 при среднем по 10 обр. +4,8. В пирротинах других участков изотопное соотношение серы в магнитных и немагнитных разновидностях отличается: в последних оно существенно смещено в пользу легкого изотопа S³². Для пирротинов Липняжского участка сера магнитных разновидностей тяжелее серы немагнитных в среднем в 1,8 раза; для пирротинов Савранского и Дубиновского участков — в 2,4 и 2,5 раз соответственно.

Таблица 3. Изотопный состав серы магнитных и немагнитных пирротинов центральной части Украинского щита

Участок	$\delta^{34}\text{S}$ пирротина, ‰					
	магнитная фракция			немагнитная фракция		
	n	вариации	среднее	n	вариации	среднее
Хмелевской	11	-0,1...+11,7	+4,7	10	0...+11,0	+4,8
Липняжский	5	+1,0...+9,1	+4,6	3	+1,0...+3,3	+2,5
Савранский	6	+2,9...+14,8	+9,9	3	+2,9...+6,2	+4,1
Дубиновский	5	+4,0...+17,1	+8,6	1	—	+3,5
По фракциям	27	-0,1...+17,1	+6,6	17	0...+11,0	+4,2
Среднее	44		-0,1...+17,1			+5,6

С учетом сказанного выше можно предположить причинную связь изотопных различий именно с принадлежностью пирротинов Хмелевского участка преимущественно

к метаморфогенным парагенезисам, а пирротинов остальных трех участков в основном к гидротермально-метасоматическим ассоциациям, т.е. с различием температурных условий их формирования. Коротко рассмотрим генетические особенности сульфидной системы в высокотемпературных и низкотемпературных условиях.

Высокотемпературный пирротин. Метаморфогенная ассоциация включает себя пирит (мельниковит) — пирротин (чаще халькопирротин немагнитный и магнитный в примерно равных количественных соотношениях); присутствуют также графит и магнетит. Минерографические наблюдения свидетельствуют о замещении марказита пирротинном, а также (в некоторых образцах) о близком к равновесному соотношении пирита и пирротина; последнее подтверждается данными изотопного состава серы этих минералов. Равновесие в системе пирит-пирротин, судя по значениям $\Delta\delta^{34}\text{S}$ (при всей проблематичности определений температуры по этому сульфидному термометру), исходя из работы [16], устанавливается при температуре 550–850 °С, что соответствует температурным условиям амфиболитовой фации метаморфизма (650–800 °С [3, 14]) с учетом проявления в изученных образцах процессов гранитизации и диафореза, повышающих и снижающих температуру соответственно.

Замещение пирита (мельниковита) пирротинном, судя по диаграмме [9], должно сопровождаться выделением серы, которая при избытке железа, как в нашем случае, соединяясь с ним, образует пирротин, неравновесный с пиритом. В пирротине же, находящемся в равновесии с пиритом, как известно [2], по мере увеличения температуры возрастает дефицит железа (и количество серы), тогда как состав пирита остается неизменным. Такой пирротин может менять свой состав от стехиометрического (немагнитного троилита) до пирротина со структурными дефектами и нарушенным соотношением Fe – S, обладающего магнитными дефектами. Таким образом, действуют оба механизма, и количественное соотношение магнитной и немагнитной модификаций пирротина сохраняется примерно постоянным.

Таблица 4. Равновесные (или близкие к равновесным) соотношения пирита и пирротина

№ скв.	Глуб., м	Порода	Пирит	Пирротин		$\Delta\delta^{34}\text{S}$ (T, °C)
				магнитн.	немагн.	
			$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$			
71–88	237,5	Кристаллосланец с графитом (1)	+7,4	+7,2		0,2 (850)
88–88	364,0	То же мигматизирован. с графитом (1)	+3,5		+3,3	0,2 (850)
88–88	364,0	Брекчия: кварц и сульфиды (2)	+3,0	+2,6		0,4 (650)
88–88	479,0	Кристаллосланец с графитом (1)	+0,4	-0,1	0	0,5 и 0,4 (650–550)
88–88	484,0	Кристаллосланец с графитом (1)	+11,1		+10,6	0,5 (550)
88–88	497,5	Кристаллосланец с графитом (1)	+11,3		+11,0	0,3 (750)
31–89	167,0	Скарноид окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+2,6*	+1,0	+1,0	1,6 и 1,6 (170–180)
31–89	176,0	Амфиболит окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2*		+3,3	0,9 (320)
6354	248,0	Мигматит окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2	+2,9	+3,2	1,3 и 1,0 (300–220)
6354	258,0	Мигматит окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2		+2,9	1,3 (220)
6305	216,0	Скарноид окварцованный с магнетитом и сульфидами (2)	+4,2		+3,5	0,7 (390)

Примечание. В скобках указаны ассоциации: 1 пирит-пирротин-графит в гнейсах и кристаллосланцах; 2 пирит (арсенопирит*)-пирротин-магнетит в кристаллосланцах, мигматитах, амфиболитах.

Низкотемпературный пирротин. Гидротермально-метасоматические ассоциации (скарноидная магнетит-сульфидная, и кварц-сульфидная с магнетитом) содержат кристаллический пирит (и/или арсенопирит), пирротин (немагнитный и магнитный) + халь-

копирит, иногда сфалерит. Эти ассоциации, являясь переотложенными, могут давать как равновесные (или близкие к равновесным) соотношения пирита (арсенопирита) и пирротина, так и неравновесные. Равновесие в паре пирит-пирротин, исходя из тех же исследований [16], наступает при температуре 170–390° С (таблица 4), что соответствует результатам термобарогеохимических определений для тех же участков и, зачастую, тех же образцов (120–455° С) [7], с учетом более широкого диапазона измеренной температуры гомогенизации отдельных флюидных включений.

По некоторым данным [2], при температуре до 360° С пирротин обретает состав, описываемый формулой Fe_7S_8 , т.е. содержит минимум железа и максимум серы и обладает магнитными свойствами. Одновременно в равновесной системе пирит-пирротин условия относительно низких температур благоприятны для формирования пирротинов со стехиометрическим составом (типа троилита). При этом, кажется логичным количественный рост последних при уменьшении доли моноклинного пирротина. В целом подтверждается гипотеза об устойчивости низкотемпературных парагенезисов немагнитного троилита и магнитного моноклинного пирротина [8].

Отсутствие существенной разницы в изотопном составе серы магнитного и немагнитного пирротина в высокотемпературных условиях, скорее всего, свидетельствует о маловероятном изотопном фракционировании серы между этими модификациями минерала, по крайней мере, в таких условиях. Существенное же смещение значений $\delta^{34}S$ от моноклинных (магнитных) разностей пирротинов к упорядоченным троилитовым (немагнитным) в низкотемпературной гидротермально-метасоматической системе, по-видимому, указывает на повышение внефугитивности кислорода [13], т.е. на изменение условий минералообразования от восстановительных до окислительных, в всяком случае, на начальных ступенях широко проявленного окварцевания. Сложный же характер взаимосвязи разновидностей пирротина позволяет говорить скорее не о локальном характере этих изменений, а об инверсии как о явлении, характерном для углеродистых метаморфизованных осадочных пород [4], в том числе и для раннего протерозоя Украинского щита [12], по времени совпадающем с окварцеванием.

Выводы. 1. Изученные участки характеризуются развитием сульфидов, принадлежащих двум разновозрастным группам минеральных парагенетических ассоциаций: метаморфогенной — пирит, пирротин (халькопирротин) + графит, магнетит с температурой формирования 550–850° С, что соответствует амфиболитовой фации, и гидротермально-метасоматической — пирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит, сфалерит + магнетит с температурой 120–455° С.

2. Вариации $\delta^{13}C$ графита (-22,6...-32,7‰) и $\delta^{34}S$ сульфидов (-2,8...+20,3‰) в пределах различных участков Кировоградского мегаблока, в строении которых принимают участие исходные биотит-графитовые гнейсы ингуло-ингулецкой серии раннего протерозоя или ее аналоги, несмотря на литологические различия пород, степень их метаморфизма и наложенные процессы, весьма выдержаны. Это подтверждает наличие здесь некоего (чечелевского) литолого-стратиграфического (и возрастного) уровня, который, являясь устойчивым носителем сульфидной минерализации, оценивается как перспективный носитель и источник металлической нагрузки, прежде всего, урана и золота.

3. Становление исходной сульфидной системы связано с наиболее интенсивным фракционированием серы в условиях седиментогенеза с вероятным сохранением изотопных соотношений при региональном метаморфизме. Гранитизация, возможно, способствовала некоторой гомогенизации серы при незначительном облегчении средних значений $\delta^{34}S$.

4. Сульфиды кварц-сульфидных ассоциаций (как и предшествующих им скарноидов) характеризуются более узким диапазоном изотопного соотношения серы, асимметричным отношением серы исходных сульфидов, со смещением значений $\delta^{34}S$ в пользу изотопа ^{32}S . Наблюдаемое облегчение изотопного состава исходно-осадочной серы изученных участков может быть связано как с увеличением окислительного потенциала минералообразующих растворов в ходе позднего метасоматоза, так и с добавкой в этот период глубинной серы.

5. Характерной особенностью изученных пирротинов является их переменная магнитность. Сравнение изотопного состава серы магнитных и немагнитных разновидностей демон-

стрируєтихсходстводляметаморфогеннихпарагенезисов($\delta^{34}\text{S}+4,7$ и $+4,8\%$ соответствен-но)исущественноеразличиедлягидротермально-метасоматическихассоциаций:значения $\delta^{34}\text{S}$ немагнитных пирротинов в 1,8–2,5 раза меньше таковых магнитных разновидностей. Выявленнаязакономерность,возможно,связанасинверсиейусловийминералообразованияотвосстановительныхк окислительным на постгранитизационном этапе.

1. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. Отв. ред. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б. Киев: Наук. Думка, 1995. — 396 с.
2. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т.5. — Москва: Мир, 1966. — 406 с.
3. Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Ревердатто В.В. и др. Фации метаморфизма. — Москва: Наука, 1970. — 322 с.
4. Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Методика изучения рудоносных структур в терригенных толщах. Москва: Недра, 1988. — 254 с
5. Кобзарь В.Н. Нижнепротерозойское осадконакопление и вопросы металлогении центральной части Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1981. — 104 с.
6. Коржнев М.Н., Фомин Ю.А. Эволюция условий накопления пород криворожской серии по геохимическим и изотопным данным // Геол. журн. — 1992. — №3. — С. 93–99.
7. Лазаренко Е.Е., Блажек В.И., Фомин Ю.А. Термобарогеохимическая характеристика некоторых золотоносных участков центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. — 2008. — № 8. — С. 102–108.
8. Махоркина Т.И., Пляшкевич А.А. О находке природной ассоциации троилит-моноклинный пирротин // Минерал. журн. — 1986. — 8. — №4. — С. 79–81.
9. Рай Р. Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд. // В кн. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. Москва: Мир. — 1977. — С. 175–212.
10. Рябоконт С.М. Сульфидные минералы Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1983. — 192 с.
11. Фомин Ю.А. Восточно-Юрьевское месторождение золота // Минерал. журн. — 1999. — 21. — №4. — С. 32–44.
12. Фомин Ю.А. Золото и уран Кировоградской тектоно-метасоматической зоны // Доп. НАН України. — 2005. — №11. — С. 113–119.
13. 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.
14. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Сульфидная система раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. — 2008. — № 9. — С. 115–120.
15. Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. — Львов: ЗУКЦ, 2005. — 366 с.
16. Kajiwara Y and Krouse H.R. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems // Canadian Journal of Earth Sciences. — V.8 (11). — 1971. — P. 1397–1408.

Фомін Ю. О., Деміхов Ю. М. СУЛЬФІДНА СИСТЕМА У РАНЬОПРОТЕРОЗОЙСЬКИХ ПОРОДАХ ЧЕЧЕЛІВСЬКОГО ЛІТОЛОГО-СТРАТИГРАФІЧНОГО РІВНЯ КІРОВОГРАДСЬКОГО МЕГАБЛОКУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

На основі мінералогічних, ізотопних і термобарогеохімічних досліджень простежено еволюцію сульфідної системи від вихідних метаморфогенних до гідротермально-метасоматичних асоціацій. В межах цієї еволюції проведено порівняння ізотопного складу сірки магнітних та немагнітних піротинів.

Fomin Y., Demikhov Y. SULFIDE SYSTEM IN THE EARLY PROTEROZOIC ROCKS OF THE SHECHELEEVSK LITHOLOGIC-STRATIGRAPHIC LEVEL OF KIROVOGRAD MEGABLOCK (UKRAINIAN SHIELD)

On the base of mineralogical, isotopic and thermobarogeochemical investigations the evolution of sulfide system from host metamorphic to hydrothermal-metasomatic associations was traced. At the frames of this evolution the comparison of isotopic composition of magnetic and nonmagnetic pyrrhotite sulfur was carried out.

А.Ф. Гончарук, Т.И. Шемякина, В.М. Кулибаба
Институт геохимии окружающей среды

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БИОТИТ-КЛИНОПИРОКСЕН-ОРТОКЛАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ УЧАСТКА РЕДКОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПЛИОЦЕНОВЫХ ВУЛКАНИТАХ ВЫГОРЛАТ-ГУТИНСКОЙ ГРЯДЫ (ЗАКАРПАТЬЕ)

Приведена подробная петрография впервые установленных в регионе так называемых «смекритов» — комплекса железо-магний-калиевых метасоматитов и прожилков выполнения, проявленных в виде последовательно сменяющихся от центра подтока флюидов в латеральном направлении нескольких фаций: от калишпат-пироксен-амфиболовых и биотититов к околотрещинным плагиоклаз-биотит-клинопироксен-ортоклазитам, а затем — габбро-порфиритам, подверженным биотит-клинопироксен-ортоклазовому замещению. В карбонатных прожилках присутствует андрадит. Предполагаемый интервал температур процесса 700–200° С.

Установленные авторами впервые в регионе экзотические высокотемпературные метасоматиты и названные для удобства изложения материала «смекритами», обнажаются на участке рудопроявления Смереков Камень среди поля гидротермально измененных вулканогенных пород средне-основного состава. Гидротермалиты, занимающие обширные площади, представлены, как правило, топаз- и турмалинсодержащими монокварцитами и кварц-аргиллизитовыми фациями приповерхностных условий образования. Нижняя часть колонки этих метасоматитов, вскрытых до глубин 730 м, сложена последовательно сменяющимися кварц-гидрослюдистыми, гидросерицит-березитовыми и березито-грейзеновыми фациями с интервалами более ранних биотит-калишпатовых и актинолит-хлоритовых пропиловых изменений. Все они имеют отчетливо выраженную редкометальную минералого-геохимическую специализацию (Bi, Te, As, Au, Mo, Sn, W, F, B).

Участок рудопроявления приурочен к фокусу крупной плутоногенно-купольной структуры Явор, осложняющей прибортовую часть депрессии Боржавской очаговой структуры. Последняя сформировалась в течение самого заключительного мартынско-бужорского ритма плиоценового вулканизма, наземные базальт-андезитобазальтовые извержения которого завершились плутоической фазой. В структуре Явор кровля предполагаемого плутона достигла уровня 500 м от современной поверхности. К его сателлитам, очевидно, относятся тела габбро-порфиритов, монцодиорит-порфиритов, кварцевых микродиоритов и их многочисленных стекловатых аналогов, развитые на участке и вблизи его.

В южной части участка Смереков Камень, гипсометрически ниже кварцитовых скал, в глубоком врезе ручья Ялового на протяжении более 100 м обнажается сложное интрузивное образование, состоящее из субщелочных мегаплагиофировых порфиритов, небольшого тела габброидов и ассоциирующих с ним «смекритами». Большая часть интрузива сложена очень характерными для этого района мегаплагиофировыми породами, макроскопическими почти идентичными таковым из лавового покрова пачки мартынского комплекса. Здесь же они представляют собой интрузивное тело близповерхностной фации. В южной части массива на площади примерно 20x30 м прослежено тело габброидов, подверженное ороговикованию и «смекритизации» различной интенсивности, которая затрагивает и мегаплагиофировые порфириты. Непосредственно с юга к «смекритам» примыкают отдельные коренные выходы обычно сухаристых, местами обогащенных мельниковитом или гидроксидами железа пород монтмориллонит-кварцевой гидротермально-метасоматической фации. В зоне мелких нарушений подобным изменениям подвержены также мегаплагиофировые породы интрузии.

Тело мегаплагиофировых пород неоднородно по структурно-текстурным особенностям. По вертикали в обнажениях прослеживается 25–30 метров разреза, вероятно, апикальной части интрузива, в котором верхняя часть представлена андезитобазальтами закалочной фации, а нижняя — порфиритами более внутренней фации интрузивного тела, связанными постепенным переходом.

Мегаплагиофировые андезитобазальты — почти черные породы с резко выраженной порфировой структурой: преобладают крупные, до 8–10 мм, вкрапленники плагиоклаза (18–22%) и мелкие, до 2 мм — клинопироксена (2–3%). Ортопироксен присутствует в виде единичных реликтовых зерен, окруженных каймой клинопироксена. Фенокристаллы плагиоклаза полисинтетически сдвойникованы, часто зональные (2–3 зоны). Как правило, они переполнены округлыми зернами клинопироксена. Внутренние зоны имеют состав лабрадора (№ 52), внешние — андезина (№ 42–45). Клинопироксен фенокристаллов представлен призматическими корродированными по краям зернами с буроватым оттенком. Основная масса породы имеет структуру, близкую к толеитовой или интерсертальной, состоящую из плагиоклаза, клинопироксена, титаномагнетита и бурого стекла, запыленного титаномагнетитом и обогащенного иголочками апатита. Иногда встречаются участки сферолитового строения с индивидуализированными волокнами калишпата и кварца. Вариации содержаний компонентов основной массы: стекло 30–55%, плагиоклаз 30–60%, клинопироксен 8–20%, титаномагнетит 2–5%, апатит 1–2%. Встречаются редкие миндалины, выполненные кварцем, окруженным карбонатом, изредка совместно с идиоморфными зернами клинопироксена, и кристобалитом с включениями апатита.

Порфириты отличаются зеленовато-серой окраской, меньшими размерами и большим количеством вкрапленников плагиоклаза. Практически идентичны химические составы пород обеих фаций (табл. 1). Переход к порфиритам, сопровождается широкими вариациями структур и степени кристалличности основной массы.

Таблица 1. Химический состав пород участка (масс. %)

Компонент	1	2	3	4	5
SiO ₂	56,38	54,20	47,90	49,10	48,40
TiO ₂	1,43	1,51	1,04	1,04	1,04
Al ₂ O ₃	17,76	17,50	15,60	17,40	15,00
Fe ₂ O ₃	3,16	3,10	3,30	4,60	2,20
FeO	4,31	4,30	4,90	4,20	4,00
MnO	0,14	0,14	0,34	0,28	0,30
MgO	2,12	3,45	8,00	4,10	9,50
CaO	7,58	8,25	13,80	9,90	9,70
Na ₂ O	2,33	2,74	1,86	2,66	2,28
K ₂ O	2,72	2,08	1,12	3,46	3,68
S	0,02	0,05	0,02	0,10	0,10
P ₂ O ₅	0,29	0,32	0,17	0,17	0,15
CO ₂	0,78	0,99	0,61	0,46	2,12
F	0,03	Сл.	0,06	0,03	0,78
H ₂ O ⁻	0,33	Сл.	Сл.	0,50	0,43
П.п.п.	0,97	1,15	0,99	1,74	0,58
Сумма	100, 35	99,78	99,68	99,74	99,88

1 — мегаплагиофировый андезитобазальт; 2 — мегаплагиофировый монцодиорит-порфирит; 3 — слабоизмененный габбро-порфирит из массива «смerekитов»; 4 — «смerekит» ортоклаз-клинопироксеновый; 5 — «смerekит» плагиоклаз-ортоклаз-клинопироксен-биотитовый.

Хотя в целом в них и преобладают участки полнокристаллических микропойкилитовых, реже монцонитовых и микрографических структур, но встречаются образцы, содержащие небольшое количество бурого стекла, часто со сферолитовыми и веерными агрегатами калишпата и кварца, содержащими обильные включения длиннопризматического апатита. Количественный состав полнокристаллической основной массы этих пород (%): плагиоклаз 55–60, клинопироксен 15–20, калишпат 15–20, титаномагнетит 5–7, апатит 2–3, кварц 1–3.

В южном направлении, с приближением к контакту с телом габброидов, подверженных интенсивной смерекитизации и ороговикованию, в основной массе порфиритов укрупняются выделения калишпата. Калишпат интенсивно замещает лейсты и края фенокристаллов плагиоклаза, проникая в последние по трещинам. Появляются здесь системы тончайших прожилков и пятна в основной массе с типичным парагенезисом смерекитов (калишпат, клинопироксен, титанит). Увеличивается размер и количество кристаллов апатита. В основной массе возрастают содержания калишпата до 25–40%, клинопироксена — до 25–28%, кварца — до 5–7%.

Зона перехода мегаплагиопорфиритов к смерекитизированным габброидам имеет достаточно отчетливые признаки более позднего внедрения и активного воздействия мегаплагиофировой интрузии на тело габброидов более ранней фазы внедрения. Зона эндоконтактных фаций мегаплагиофировых порфиритов шириной не менее 2–5 метров сложена очень плотными мелкозернистыми афировыми и густовкрапленными порфировидными породами, связанными постепенными переходами. В самой внешней части эндоконтакта они образуют 3–4 чередующихся полосы шириной от 1 до 10 см. Обе разности очень близки по составу основной массы, имеющей микродолеритовую структуру в сочетании с участками микропойкилитовой и микропойкилоофитовой структур. В афировых породах, как правило, несколько повышено содержание кварца и калишпата, что подтверждает химсостав. Характерны включения игольчатого апатита в кварц-калишпатовых агрегатах. Количественный состав, основной массы характеризуется (соответственно в порфиритовых и афировых разностях) следующими величинами (%): плагиоклаз 40–68 и 55–70; клинопироксен 15–25 и 20–25; калишпат 5–25 и 7–15; кварц 1–7 и 5–7; титаномагнетит 5–8 и 2–5; апатит 1–2. В отдельных полосах проявляется слабая ориентировка лейст плагиоклаза параллельно контакту. В непосредственном контакте с телом габброидов прослежена зонка мощностью 1 см, обогащенная клинопироксеном с участками микропойкилитовых кварц-калишпатовых структур. Лейсты плагиоклаза здесь ориентированы перпендикулярно к плоскости контакта. Далее, в экзоконтактном ореоле мегаплагиофировой интрузии прослежена зона изменений тела габброидов, особенно интенсивно подвергшихся высокотемпературному щелочному метасоматозу. Характерно, что интенсивность метасоматической проработки повышается в южном направлении с удалением от контакта вглубь массива габброидов. В области контакта породы обеих интрузий слабо подвержены клинопироксен-калишпатовому замещению, быстро затухающему на расстоянии 3–5 метров в мегаплагиофировых порфиритах. Зона экзоконтактного ореола шириной не менее 5 м представлена ороговикованным порфировидным габбро или габбро-диабазом, подверженными позже щелочному метасоматозу. К сожалению, не удается уверенно различать минеральные парагенезисы этих двух процессов, поэтому выделение зоны роговиков носит достаточно условный характер. Наименее измененное порфировидное габбро сложено крупнотаблитчатыми кристаллами плагиоклаза, переполненного включениями клинопироксена, подчиненным количеством кристаллов клинопироксена и оранжево-бурого биотита, интерстиции которых заполнены агрегатами мелких зерен клинопироксена. Встречаются участки с гранобластовой структурой, сложенные клинопироксеном и плагиоклазом, иногда замещаемых калишпатов. Процентные соотношения минералов: плагиоклаз 65–70, клинопироксен 20–25, титаномагнетит 2–3, калишпат 1–3, биотит 1–3. Наблюдаются переходы к почти полнопроявленным роговикам с гранобластовой микроструктурой, состоящими из плагиоклаза (50–55%) и клинопироксена (40–45%). В некоторых образцах габброидов, взятых в 4–5 метрах от контакта, порода представляет собой чередование микрослоек гранобластовой структуры

существенно двупироксенового и клинопироксен-плагиоклаз-калишпатового состава с участками ортопироксенового габбро. В непосредственном контакте с афировой зоной эндоконтакта мегаплагиофирового порфирита габбро имеет крайне неоднородную микроструктуру, обусловленную, по нашему мнению, процессами селективного плавления первичной микроделеритовой массы. Под микроскопом видны реакционно-инъекционные взаимоотношения первичных меланократовых микроделеритовых образований с лейкократовыми обособлениями кварц-калишпат-плагиоклазового состава, где плагиоклаз образует полигональные зерна, а кварц и калиевый шпат наблюдаются в виде графических, пойкилитовых и сферолитовых сростаний, пронизанных игольчатым апатитом и запыленными титаномагнетитом. Новообразованный плагиоклаз имеет как двойниковое, так и однородное строение. На месте разложенного первичного плагиоклаза основной массы образуются мелкозернистые агрегаты кварца, калишпата, альбита, титаномагнетита с небольшим количеством клинопироксена и апатита.

Химические составы охарактеризованных интрузивных пород приведены в таблице 1. Породы обеих мегаплагиофировых фаций существенно не различаются, хотя, в целом, петрогенные окислы испытывают значительные вариации. Содержания кремнезема колеблются в них от 53,9% до 56,38% и, таким образом, соответствуют группе типичных андезитобазальтов — диоритов. По другим параметрам: — относительно высоким концентрациям глинозема и извести, низким — магния — они несомненно являются представителями неогеновой андезитобазальтовой формации Закарпатья. В то же время это породы относительно повышенной щелочности (сумма оксидов калия и натрия варьирует от 4,04 до 5,05%) и устойчивого преобладания калия над натрием. Наиболее кислые и щелочные разности этих пород зафиксированы в афировой фации из зоны их эндоконтакта с габброидами: при 57,07% кремнезема содержание оксидов калия в них составляет 4,2%, натрия — 3,05%, магния — 1,08%. На классификационной диаграмме «сумма щелочей-кремнезем» (Классификация ..., 1981) фигуративные точки этих пород ложатся в поле средних пород нормального ряда, располагаясь вблизи границы с полем субщелочных пород. Отношение натрия к калию в вулканических породах нормального ряда никогда не опускается ниже единицы, в отличие от трахибазальтов и латитов. По этому критерию наши мегаплагиофировые породы могут быть отнесены к латитовому субщелочному калиево-натриевому ряду. Учитывая высокое содержание калишпата в полнокристаллических разностях мегаплагиофировых пород, мы сочли возможным отнести их к монцодиорит-порфиритам.

На площади развития комплекса «смerekитов», образовавшихся в основном по габброидам, проявляется определенная зональность, выражающаяся в последовательном изменении структурно-текстурных особенностей и минерального состава пород в южном направлении от наблюдаемого интрузивного контакта. При этом каких либо признаков влияния контактового взаимодействия на состав смerekитов не наблюдается. Зональность в целом отражает возрастание степени метасоматической проработки исходной породы. «Смерекитизация», слабо проявленная в зоне ороговикованного габброида, в южном направлении нарастает. На расстоянии 20–25 метров прослеживается 3–4 фациальных зоны этих метасоматитов: 1) внешняя — биотит-клинопироксен-калишпатовых; 2) промежуточная — такситовых и околотрещинных биотит-плагиоклаз-клинопироксен-калишпатовых (со шпинелью и кордиеритом); 3) внутренняя — биотититов (существенно биотитовых клинопироксен-калишпатовых) с мелко-среднекристаллическими шлирами (роговая обманка, клинопироксен, калишпат).

Зона биотит-клинопироксен-калишпатовых смerekитов наиболее протяженная (до 15 м) на площади обнажения. Непосредственно в зоне ороговикованного габбро слабая «смerekитизация» представлена калишпат-клинопироксеновыми новообразованиями в интерстициях кристаллов первичномагматического плагиоклаза, а также в виде метасоматических микропрожилков, проникающих по трещинам во вкрапленники. В последнем случае наблюдается интенсивное разложение клинопироксена вкрапленников вдоль прожилка с образованием агрегата гранулярного клинопироксена, погруженного в калишпат. Края вкрапленников плагиоклаза замещаются калишпатом, образующим кайму,

переполненную тончайшими включениями рудного минерала. По мере продвижения от контакта в южном направлении вглубь массива габброидов постепенно нарастает интенсивность метасоматических изменений.

«Смерекиты» здесь слагают зеленовато-серые очень плотные массивные породы с отчетливой реликтовой структурой первичного габброида и очень редкими тончайшими прожилками мощностью до 1 мм. Первичномагматические порфиновые выделения, составляющие 40–65% объема породы, представлены плагиоклазом (40–45%), клинопироксеном (10–20%), биотитом (3–5%). С приближением к зоне биотитизации все отчетливее в них проявляется шпиротакситовая текстура за счет неравномерного распределения вкрапленности вторичного биотита, амфибола и околотрещинных изменений. Новообразованные метасоматические парагенезисы представлены, главным образом, клинопироксеном и калишпатом, образующими гнездовые, полосо- и прожилковидные микрозернистые агрегаты в основной массе, а также прожилки, пересекающие вкрапленники и очень характерные агрегатные автопсевдоморфозы гранулярного клинопироксена по фемическим вкрапленникам. Основная масса породы, включая первичные и вторичные минералы, имеет следующий состав (%): плагиоклаз (25–30), калишпат (30–40), клинопироксен (20–25), титаномagnetит (5–10), биотит (1–2), карбонат, хлорит, гидрослюда (в сумме 5).

Химический состав новообразованных минералов основной массы (табл. 2) показывает, что клинопироксен представлен салитом ($W_o-42,89-41,59$; $En-46,48-47,36$; $Fs-10,63-11,05$), слюда — высокомагнезиальным биотитом с повышенным содержанием титана, по величине отношения магния к железу (1,8) близко стоящим к флогопиту. Калиевый полевой шпат представлен ортоклазом, рудный минерал — титаномagnetитом.

«Смерекиты» следующих двух зон, характеризующиеся значительными количествами биотита в их составе, обнажаются на площади $\approx 8 \times 7$ м. Рассмотрим их в порядке предполагаемого движения флюидов — от внутренней зоны к промежуточной.

Внутренняя зона *биотититов* сложена плотными, темными неравномерной окраски и неоднородной шпиротакситовой текстуры породами. Преобладают разности красновато-бурых оттенков, неравномерно обогащенные мелко- и микрочешуйчатыми массами биотита, на фоне которых различимы спорадические более крупнозернистые шпиротакситы роговой обманки и калишпата, имеющие неправильную линзовидную (0,5–1,5 см) или прожилковидную формы с неровными инъекционными краями. Шпиротакситы обычно содержат вкрапленность и скопления удлиненнопризматических (до 2,5–7 мм длиной) кристаллов буровато-зеленой роговой обманки. Биотититы с характерными шпировыми выделениями сосредоточены в субвертикальной зоне, в целом согласной с ориентировкой грубой трещиноватости ($ЮЗ 215^\circ, <80-90^\circ$) и имеющей мощность порядка 1 м. По мере удаления от нее интенсивность биотитизации быстро падает.

В наименее измененных разностях исходных пород наблюдаются первичномагматические вкрапленники плагиоклаза (20%), роговой обманки (1–3%) и единичные реликты клинопироксена. В основной массе порфиритов, содержащей первичные роговую обманку, плагиоклаз и биотит, часты микромиаролы, выполненные роговой обманкой, плагиоклазом, калишпатом, иногда с кварцем и карбонатом в центре.

Все первичные минералы подвержены метасоматическим преобразованиям различной интенсивности: по микротрещинкам в них наблюдаются выделения биотита, карбоната, титаномagnetита, калишпата, клинопироксена. Различаются две генерации метасоматического биотита. Ранняя генерация представлена бледноокрашенной, светло-бурой, слабо плеохроирующей разностью, развивающейся по трещинам во вкрапленниках фемических минералов, либо в виде сплошных тонкочешуйчатых масс, покрывающих агрегаты вторичного гранулярного клинопироксена. Биотит поздней генерации характеризуется таблитчатым габитусом кристаллов, более темной окраской и отчетливым плеохроизмом. Эта генерация развита почти исключительно в фациях внутренней и промежуточной зон смерекитизации, где она образует как рассеянную вкрапленность, так и мономинеральные скопления гнездового и прожилкового характера.

Для биотититов характерны высокие содержания биотита поздней генерации, который, наряду с рассеянной вкрапленностью, часто образует плотные скопления пластинчатых кристаллов, составляющих почти 50% объема породы. Промежутки таких скоплений сложены калишпатизированной основной массой с подчиненным количеством биотитизированного гранулярного клинопироксена, стяжениями и микропрожилками магнетита. Типична приуроченность скоплений биотита к зонально построенным гнездовым выделениям, имеющим неправильные вытянутые, но чаще округлые овоидные формы. Минеральный состав зонк отличается лишь количественно. Ядра сложены мелкочешуйчатым и бледно окрашенным биотитом в ассоциации с призматически-зернистым агрегатом плагиоклаза тонкодвойникового строения с подчиненным количеством калишпата и клинопироксена. Следующая зонка относительно обогащена крупнопластинчатым биотитом, погруженным в клинопироксен-калишпат-плагиоклазовый гранобластовый агрегат. Далее следует зонка, обогащенная гранулярным клинопироксеном, но почти без биотита, постепенно сливающаяся с вмещающей средой. Агрегатные автопсевдоморфозы гранулярного клинопироксена замещаются биотитом. Таким образом, порядок кристаллизации в этой фации метасоматитов представляется в такой хронологической последовательности: а) биотит-калишпат-клинопироксен-роговообманковая ассоциация, б) автопсевдоморфозы гранулярного клинопироксена, в) ранний тонкочешуйчатый биотит, г) магнетит-клинопироксен-калишпатовые агрегаты, д) поздняя генерация биотита и зональные биотит-плагиоклаз-калишпат-клинопироксеновые агрегаты, в которых начало процесса фиксируется биотитом внешней зонки, а завершение — биотитом и плагиоклазом с наложенными карбонатом и хлоритом в ядерных зонах.

Плагиоклаз-биотит-клинопироксен-калишпатовая фация «смerekитов» промежуточной зоны, постепенно сменяющая фацию биотититов, характеризуется меньшим количеством позднего биотита, равномерно рассеянного или образующего метасоматические околотрещинные оторочки (мощностью от 0,1–7 мм) и обширные пятна (до 40–50 мм в поперечнике), определяющие такситовую текстуру породы в целом. В оторочках и пятнах метасоматит приобретает облик микро- и тонкозернистой, почти афировой, темной, зеленовато-бурой роговиковоподобной породы, имеющей характерные метасоматические контакты с вмещающими биотитизированными породами. Последние сохраняют реликтовую порфиroidную структуру исходного габброида. Локально здесь развита густая сетка более поздних существенно карбонатных прожилков, мощностью 1–5 мм. Изредка в их зальбандах отмечаются выделения пирита, магнетита и часто — мелкокристаллического желтовато-бурого граната. Метасоматические пятна представляют собой микрзернистую породу, состоящую из лепидогранобластового агрегата биотит-калишпат-плагиоклазового состава с рассеянным гранулярным клинопироксеном, вкрапленностью магнетита. Местами сохраняются первичные вкрапленники и лейсты плагиоклаза, подверженные изменениям. Клинопироксен в ассоциации с калишпатом и более поздними карбонатом и хлоритом образует гнездовые выделения, окруженные биотитом. Много тончайших более поздних прожилков клинопироксена и магнетита. Характерна, обычно в виде спорадических микроскоплений в основной массе темно-зеленая шпинель.

Во внешней части промежуточной зоны еще более резко выражен околотрещинный характер метасоматоза. При этом минеральный состав смerekитов существенно не изменяется. Здесь выделения крупнопластинчатого биотита наблюдаются в связи с зональными метасоматическими прожилками в измененном порфирите, равномерно биотитизированном, но сохраняющим реликтовые вкрапленники плагиоклаза, погруженные в пироксенизированную и отчасти калишпатизированную основную массу. Гранулярный клинопироксен образует прожилковые выделения. Есть гнездовые выделения, содержащие в ядерной части агрегаты карбоната с калишпатом, хлоритом, окруженные каймами, последовательно обогащенными рудным, клинопироксеном и крупнопластинчатым биотитом.

Таблица 2. Химический состав минералов «смерекитов» (масс. %)

Компо- ненты	Клино- пироксен		Слюда				Калиевый полевой шпат			Титано- магнетит	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	50,82	51,13	35,35	35,82	33,66	34,51	61,85	62,12	62,37	0,88	0,74
TiO ₂	1,26	0,19	7,71	4,16	3,66	8,27	0,01	0,253	0,193	8,95	6,75
Al ₂ O ₃	2,63	1,02	11,78	18,57	16,82	13,67	16,62	17,73	17,10	1,25	1,99
Fe ₂ O ₃	6,68	7,08	10,64	10,01	9,70	15,76	0,581	0,333	0,124	87,94	88,92
MnO	—	—	—	0,17	—	—	0,048	—	—	—	—
MgO	16,38	17,03	16,74	20,56	19,87	12,70	0,00	0,00	0,00	—	0,26
CaO	21,03	20,81	—	—	—	—	0,159	0,043	0,00	0,16	0,23
Na ₂ O	—	—	—	3,54	—	—	1,352	—	—	—	—
K ₂ O	0,10	—	8,70	8,04	7,4	8,90	11,53	11,94	15,42	0,10	—
Сумма	99,30	97,48	90,92	100,87	91,09	93,81	92,17	92,42	95,20	99,28	98,88

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории ИСМ НАНУ на микроанализаторе «Camsran-4 DV»

Таким образом, биотитизация в этой зоне, видимо, проявляется вслед за этапом массовой грануляции темноцветов, пироксенизации и калишпатизации породы, сопровождается и завершается клинопироксен-плагиоклаз-калишпатовой (\pm шпинель, кордиерит) ассоциацией. Так называемая «пленочная» биотитизация (тонкочешуйчатый биотит), вероятно, проявилась раньше и отражает условия метасоматоза на удалении от главных каналов циркуляции растворов. В этой же зоне прослеживается и более поздняя «постбиотитовая» генерация метасоматических прожилков. По основным минеральным компонентам она близка к предыдущей, но характеризуется отсутствием биотита. Околотрещинные образования имеют вид метасоматических прожилков. Порода в их пределах, как правило, также роговиковоподобная, иногда неяснополосчатая, более светлая, чем вмещающие породы, окрашена в буровато- и желтовато-зеленоватые тона. Переход к вмещающему биотитизированному порфириту отражает активный контакт в виде ореола дебиотитизации. Мощность прожилков 1–7 мм, околопрожилковых ореолов — от 1,5–3 мм до 4–5 см. Как правило, на них накладываются еще более тонкие прожилки существенно карбонатного состава, обычно с небольшим количеством клинопироксена, магнетита, титанита и, иногда, граната. Вмещающие их породы, имеющие реликтовую порфириковую структуру (плагиоклаз и роговая обманка), интенсивно биотитизированы: основная масса нацело замещена калишпатом и бледноокрашенным оранжевым биотитом (до 20–25% объема), скоплениями и микропрожилками магнетита. Клинопироксен редок, ассоциирует с калишпат-карбонатными выделениями, накладывающимися на биотит. Часты пойкилитовые кварц-калишпатовые гнезда со скоплениями титанита. Вкрапленники замещаются биотитом, калишпатом и более поздними карбонатом, хлоритом, гидробиотитом. В этой генерации прожилков по минеральному составу выделяются четыре группы, которые отличаются в основном количественными соотношениями минералов в парагенезисах. Характерно полное отсутствие биотита в их составе. Все они имеют зональное строение. Осевые зонки имеют более крупнозернистое строение. Среди основных компонентов в них преобладает калишпат с переменным количеством плагиоклаза и подчиненным — клинопироксена, иногда карбоната и кварца. Часто плагиоклаз отсутствует. В качестве второстепенных могут присутствовать титанит, магнетит, шпинель, кордиерит, хлорит. Лишь в одном случае установлен калишпат-магнетитовый прожилок с пиритом. Эндоконтактовые зонки прожилков сложены криптокристаллическими и токозернистыми агрегатами калишпата, обычно обогащенными в самой внешней части клинопироксеном, магнетитом, иногда карбонатом и титанитом. В экзоконтактовых частях наблюдается калишпатизация вмещающей породы, часто с выделениями кварц-калишпатовых с титанитом пойкилобластов, карбоната, магнетита, гидробиотита. Таким

образом, представляется, что процесс околотрещинного метасоматоза в этой части системы последовал вслед за процессом биотитизации, так как в его парагенезисах отсутствует биотит, а его экзоконтактовые ореолы накладываются на биотитизированные вмещающие породы.

Самой поздней минеральной генерацией, завершившей процесс смерекитизации, являются *прожилки выполнения* тонких и тончайших трещин. Мощность их колеблется от микроскопической до 1,5–2 мм, иногда достигая (с метасоматическими оторочками) 5–15 мм. Наиболее широко они проявлены на площади зон интенсивной биотитизации. Самыми ранними среди них являются существенно калишпатовые прожилки, включающие карбонат-калишпатовые и карбонат-клинопироксен-калишпатовые разновидности. Последние обычно зональны, содержат титанит, плагиоклаз, магнетит, калишпат и карбонат в осевой зоне и обогащены клинопироксеном в зальбандах. Пересекаются клинопироксен-карбонатными микропрожилками, отходящими от агрегата осевой зоны.

Существенно клинопироксеновые микропрожилки отчетливо более поздние, чем выделения агрегатов крупнопластинчатого биотита околотрещинных метасоматических оторочек. В небольших количествах в них обычны калишпат и карбонат. По времени образования к ним близки карбонат-магнетитовые и магнетитовые прожилки. В существенно карбонатных прожилках обычно присутствуют магнетит и клинопироксен, реже гранат, хлорит, эпидот, иногда сульфиды железа. Самыми поздними среди них являются прожилки с гранатом и хлоритом. *Гранат* в метасоматитах Выгорлат-Гутинской гряды установлен нами впервые [5]. Единичные обломки кристаллов граната встречены на этом же участке в скв. 342 в взрывной брекчии, прорывающей монцодиорит-порфириды. Кластогенный материал брекчии среди прочих фрагментов содержит обломки габбро и кварц-серицитовых метасоматитов. В смерекитах же он обнаружен, как отмечено, в тонких карбонатных прожилках. Представлен редкой вкрапленностью и скоплениями идиоморфных кристаллов ромбододекаэдрического габитуса, размером 0,5–2 мм. Цвет минерала темно-медовый до буроватого. В прожилке ассоциирует с прозрачным бесцветным карбонатом и хлорит-карбонатными агрегатами зеленоватого оттенка. Под микроскопом гранат в прожилке фиксируется в виде идиоморфных кристаллов и ксеноморфных корродированных зерен, анизотропных, зональных, иногда с секториальными двойниками. Корродируется карбонатом, реже хлоритом. Прожилок сложен преимущественно кальцитом и небольшим количеством мелколистоватых агрегатов хлорита. Встречаются здесь также единичные зерна эпидота. Хлорит светло-зеленый, плеохроирует, имеет синевато-серые цвета интерференции. По данным микрозондового анализа, химический состав граната отвечает типичному *андрадиту*: $(\text{Ca}_{3,106}\text{Mg}_{0,009}\text{Mn}_{0,009})(\text{Fe}_{2,075}\text{Al}_{0,002}\text{Ti}_{0,001})(\text{Si}_{0,994}\text{O}_4)_3$. Андрадит, почти идентичный этому по составу, присутствует в гранат-геденбергитовом скарне [5] из контакта габбро-диабазового интрузива с триасюрскими кремнисто-карбонатными отложениями фундамента неогеновых вулканов Береговского рудного поля.

Таким образом, мы предполагаем три последовательных *этапа постмагматической „смерекитизации“*, охватившей массив габброидов и частично контактовую зону прорывающих их монцодиорит-порфиридов: 1 — этап объемно-площадного метасоматоза, с образованием клинопироксен-ортоклазового парагенезиса и более позднего тонкочешуйчатого биотита-I; 2 — этап образования пироксен-амфибол-калишпатовых шпир и плагиоклаз-калишпат-клинопироксеновой (с магнетитом, шпинелью, кордиеритом) ассоциации в связи с интенсивной объемной биотитизацией (биотит-II), охватившей внутреннюю зону (предполагаемый канал поступления растворов), на периферии которой она имела характер околотрещинных оторочек; 3 — этап образования прожилковых существенно калишпатовых, клинопироксеновых, магнетитовых и карбонатных парагенезисов. Как показывают химические составы пород (см. табл.1), при метасоматозе в исходные габброиды привносился калий и в меньшей мере — натрий, выносился кальций. Магний концентрировался во внутренней зоне. Практически неизменными остались содержания кремния, а содержания глинозема повышены в клинопироксен-ортоклазовых метасоматитах. В целом подтверждается метасоматическая природа этих пород,

образовавшихся в результате значительного привноса щелочей и перераспределения в их объеме железа, магния, кальция и алюминия.

Температурные условия образования охарактеризованных минеральных ассоциаций могут быть реконструированы довольно условно, согласно существующим представлениям о фациях метаморфизма [11]. В магматический этап, учитывая предельно малую глубину (не более 0,5 км) становления и средне-основной состав субщелочного интрузива можно предполагать образование наблюдаемых роговиков их парагенезисов в условиях низких давлений и высоких температур спуррит-мервинитовой фации метаморфизма, ограниченных интервалом 800–1000° С [11]. В то же время, присутствие безамфиболовых парагенезисов и следы селективного выплавления кварц-калишпатовой эвтектики в ороговикованных габброидах позволяют ограничить температуру их образования пределами (700–750)–(850–900)° С. Температуры образования всего комплекса смерекитов, представляющих собой метасоматиты постмагматического этапа, укладываются в пределы 700–200° С. При этом основная их часть — это продукты железо-магний-калиевого объемно-площадного метасоматоза, протекавшего при температурах 750–500° С. Последовавшая затем карбонатная стадия в виде прожилковых, гнездовых выполнений проявилась при средних и низких температурах в интервале 450–200° С. Наиболее высокотемпературными образованиями являются шлировые биотит-калишпат-амфиболовые парагенезисы, которые мы отождествляем с приводимыми В.Л. Русиновым [9] примерами локальной сиенитизации андезитов в ореолах «калиевых роговиков», протекавшей, по его мнению, в интервале 600–700° С. Другие минеральные парагенезисы «смерекитов» образуют в целом нисходящий температурный ряд в интервале 700–450° С: от низкокалиевых клинопироксеновых, клинопироксен-биотитовых и ортоклаз-магнетит-клинопироксеновых в биотититах и внешних зонах околотрещинных метасоматитов до высококалиевых существенно ортоклазовых и плагиоклаз-ортоклазовых часто с кордиеритом, шпинелью, небольшим количеством магнетита, клинопироксена, иногда кварца, слагающих внутренние и центральные зонки метасоматических прожилков и гнезд. Промежуточное положение в этом ряду, видимо, занимают парагенезисы биотит-I-клинопироксен-ортоклазовых смерекитов внешней части системы. Минеральные ассоциации с карбонатом в прожилках выполнения и гнездовых образований отвечают карбонатной стадии процесса, когда резко возросла роль углекислоты. Парагенезисы, содержащие в своем составе, кроме того, клинопироксен, плагиоклаз и калишпат кристаллизовались при температурах не ниже 450° С, отвечающих границе устойчивости плагиоклаза в этих условиях. Беспироксеновые карбонатные парагенезисы с калишпатом, хлоритом, гранатом, магнетитом, эпидотом, очевидно, соответствуют дальнейшему понижению температуры до 350–300° С и активности калия в растворах. Нижний предел температур парагенезиса с андрадитом ограничен 255–280° С [11]. Возможно, самые поздние карбонатные прожилки с магнетитом кристаллизовались при температурах порядка 200° С.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

— «смерекитизация» пространственно связана с зоной интрузивного контакта небольшого массива мегаплагиофировых монцодиорит-порфиритов, прорывающего габбро-порфириты;

— «смерекиты» представляют собой комплекс постинтрузивных железо-магний-калиевых метасоматитов и сопровождающих их прожилковых образований, наложенных в основном на ороговикованные габбро-порфириты и образовавшихся в широком диапазоне температур от 700 до 200° С;

— железо-магний-калиевые метасоматиты включают несколько фациальных разновидностей, расположение которых в пространстве отражает временную вещественную и температурную латеральную зональность относительно основного канала поступления флюидов;

- во внутренней зоне располагается полнопроявленный ряд фаций, в том числе и наиболее магнезиальных и высокотемпературных (600–700° С) фаций шпир и биотититов;
- в промежуточной зоне — парагенезис фации околотрещинных метасоматитов образует температурный ряд (700–500° С) от биотит-клинопироксен-ортоклазовых до плагиоклаз-ортоклазовых с кордиеритом и шпинелью, наложенных на биотит-*I*-клинопироксен-ортоклазовую фацию, переходящую в приконтактовом ореоле интрузивов в наименее интенсивно проявленную клинопироксен-ортоклазовую фацию;
- прожилки выполнения отражают карбонатную стадию процесса, протекавшую при температурах 450–200° С;
- характер взаимоотношений «смекритов» и интрузивов свидетельствует об их парагенетической связи, обусловленной единым глубинным источником, в виде сложного дифференцированного плутона габбро-латитового состава.

Описанные парагенезисы «смекритов» подобны развитым в зоне биотитовых роговиков *W*-*Mo* Тырнаузского поля инфильтрационным жильным телам калишпатовых, пироксен-калишпатовых и пироксен-плагиоклазовых пород [3]. Линзовидные тела и крупные линейные зоны авгит-ортоклазовых и диопсид-биотит-ортоклазовых метасоматитов с медным оруденением установлены в Срединном хребте Камчатки в связи с мелкими телами палеогеновых габбро-монцит-сиенитовых интрузивов, окруженных непрерывным поясом пироксен-плагиоклаз-амфибол-калишпатовых метасоматитов метамагматического происхождения [1,7,12]. В литературе развивается концепция, отводящая большую роль метамагматическим процессам, сопровождающимся транспортировкой щелочей в эндо- и экзоконтактные зоны на стадии еще не консолидированных интрузий, и образованием магнезиальных скарнов, щелочных метасоматитов, фенитов, ювитов, сиенитов, такситовых габбро и т.д. в рудномагматических системах гидротермального, скарнового и ликвационного типов [4,10].

По мнению В.Л. Русинова [9] подобные щелочные метасоматиты относятся к формации роговиков ранней щелочной стадии магматического этапа. Они обнаруживаются в экзоконтактах порфировых гранитоидов районов золото-сульфидного медного и медно-молибденового оруденения Приморья, Кураминского хребта, Малого Кавказа. Для них характерна зональность относительно центра интрузива, выражающаяся в понижении температур их образования от 750–640° С до 200–100° С при ведущей роли меняющейся активности калия и магния во времени и пространстве, что приводило к смене биотита флогопитом в диопсид-ортоклазовом парагенезисе, а затем — появлению хлорит-эпидот-калишпатовых пропицитов.

Калиевые метасоматиты и биотититы в связи с монцититоидами известны во многих районах золото-сульфидного, золото-серебряного (США. Ю. Америка, Индонезия, Япония) и оловянного (Сихоте Алин) оруденения. Очевидно, становление их связано с импульсами высококалийевых флюидов.

Установлены признаки явного сходства геологической ситуации и вещественного состава «смекритов» с приведенными примерами метамагматических образований. Факт их установления является важным критерием оценки потенциальной рудоносности интрузивного комплекса структуры Явор и подобных ей [2] в других частях Выгорлат-Гутинской гряды. Комплекс «смекритов» представляет собой глубинную часть надынтрузивного пространства плутоно-гидротермальной системы, верхний этаж которой составлен близповерхностными метасоматитами кварцит-аргиллизит-березитового ряда с редкометальной специализацией.

1. Власов Г.М., Василевский М.М. Гидротермально измененные породы Центральной Камчатки, их рудоносность и закономерности пространственного размещения. М.: Недра, 1964. 218 с.
2. Гончарук А.Ф. Петрология и геохимия метасоматитов золото-висмут-молибденовых проявлений как признак открытия новой рудной формации в неовулканиках Закарпатья. *Sbornic Radova. Procuding of the Simposium «Ore Deposits Exploration»* — Belgrad, 2–4 April, 1997, — p. 231–236.
3. Граменецкий Е.Н., Елисеева Н.А., Иванов А.Г. Зональность скарнов Тырнаузского рудного поля // *Метасоматизм и рудообразование*. М.: Наука. 1974. С. 136–142.
4. Зотов И.А. Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании. М.: Наука, 1989. 216 с.

5. Квасниця І.В., Шем'якіна Т.І. Андрадит з неогенових метасоматитів Вигорлат-Гутинського пасма (Закарпаття) // Мінералогічний збірник 2009. № 59, вип. 1. С 169–173.
6. Ковалишин и др. Флюидный режим гидротермальных процессов Закарпатья. Киев.: Наукова думка, 1984. 98 с.
7. Оптические и петрохимические исследования магматических образований Центральной Камчатки. Труды Ин-та вулканологии СО АН СССР, вып. 25. М.: Наука, 1967. 192 с.
8. Полохов В.П., Волинец О.Н. Дайковый комплекс и оруденение района Кирганикского перевала (Срединный хребет Камчатки) // Формации и фации верхнемеловых и кайнозойских магматических образований Центральной Камчатки. М.: Наука, 1968. С. 141–174.
9. Русинов В.Л. Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, 1989. 216 с.
10. Тарасов А.В. О механизмах формирования Норильской интрузии и связанных с ней сульфидных тел. // Замещение и вторжение при магматизме и рудообразовании. Новосибирск: Наука, 1976. С. 123–276.
11. Фации контактового метаморфизма /Ревердатто В.В. //Под ред. В.С.Соболева. М. : Недра, 1970. 272 с.
12. Флеров Г.Б., Колосков А.В. Палеогеновая субщелочная формация габбро-сиенит-трахиандезитового состава //Формации и фации верхнемеловых и кайнозойских магматических образований Центральной Камчатки. М.: Наука, 1968. С. 29–47.

Гончарук А.Ф., Шем'якіна Т.І., Кулібаба В.М. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ БІОТИТ-КЛИНОПІРОКСЕН-ОРТОКЛАЗОВІ МЕТАСОМАТИТИ УЧАСТКУ РІДКОМЕТАЛЬНОЇ МИНЕРАЛІЗАЦІЇ В ПЛІОЦЕНОВИХ ВУЛКАНІТАХ ВИГОРЛАТ-ГУТИНСЬКОГО ПАСМА (ЗАКАРПАТТЯ)

Петрографічно охарактеризовані вперше встановлені в регіоні так звані «смерекіти» — комплекс залізо-магній-калієвих метасоматитів і прожилків виповнення, — представлені декількома фаціальними відмінами: калішпат-піроксен-амфіболовою, біотитовою, плагіоклаз-біотит-клинопіроксен-ортоклазовою, біотит-І-клинопіроксен-ортоклазовою. В карбонатних прожилках присутній андрадит. Передбачуваний інтервал температур процесу 700–200°.

Goncharuk A.F., Shemyakina T.I., Kulibaba V.M. THE HIGH-TEMPERATURE BIOTITE-CLINOPYROXENE-ORTHOCLASE METASOMATITES OF REGION OF RARE METAL MINERALIZATION IN PLIOCENE VOLCANIC ROCKS OF THE VYGORLAT-HUTYN HILLS (TRANSCARPATHIANS)

The iron-magnesium-potassium metasomatic complexes have been first discovered in Pliocene volcanic rocks of the Vygorlat-Hutyn hills.

The results of petrographic researches of rocks have been considered.

В.В. Покалюк, М.А. Ярошук, А.В. Вайло
Институт геохимии окружающей среды НАН Украины

ФОРМАЦИОННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ТИП И СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ МЕТАКОНГЛОМЕРАТОВ ФРУНЗОВСКОЙ ЗОНЫ МАГНИТНЫХ АНОМАЛИЙ УКРАИНСКОГО ЩИТА (ЮЖНОЕ ПОБУЖЬЕ)

Рассмотрены литолого-генетические особенности докембрийских метаконгломератов и ассоциирующих с ними пород васильевской груботерригенной толщи Фрунзовской зоны магнитных аномалий Украинского щита (Южное Побужье). Метаконгломераты представляют собой преимущественно потоковые субаэральные образования (пролювий-аллювий временных водных потоков). Стратиграфическая позиция и возраст пород коррелируются с постгданцевским глееватским уровнем Кривбасса.

Метаконгломераты Фрунзовской зоны магнитных аномалий являются относительно новым геологическим объектом в докембрии Украины, известным с 1986 г. Учитывая незначительное распространение докембрийских метаконгломератов в целом на Украинском щите, изучение таких объектов имеет особый интерес. Геолого-структурная позиция, литология, стратиграфия, минералогия и другие особенности метаконгломератов Фрунзовской зоны освещены в работах [1–3, 6, 10–11]. Вместе с тем, многие материалы, касающиеся литологии метаконгломератов Фрунзовской зоны, опубликованы лишь частично, а вопросы их генезиса в полной мере не разрешены. В настоящей работе мы акцентируем внимание, прежде всего, на литолого-генетических особенностях метаконгломератов и ассоциирующих с ними пород, что позволяет более определенно подойти к решению вопросов генезиса метаконгломератов, установления их формационной принадлежности и коррелятивной стратиграфической позиции.

Фрунзовская субмеридиональная зона магнитных аномалий расположена на юго-западном склоне Украинского щита (УЩ) в Южном Побужье, протягиваясь к югу от Ананьева в направлении Тирасполя и Бендер на расстояние более 100 км при ширине 2–4 км. Состоит из нескольких, вытягивающихся в цепочку, разобщенных узких линейных магнитных аномалий, обусловленных железорудными формациями и зажатых среди полей гранитоидов. Глубина залегания докембрийского фундамента под фанерозойским осадочным чехлом по простиранию зоны (с севера на юг) возрастает от 250 до 650 м и более.

Докембрийские метаконгломераты вскрыты в южном блоке Фрунзовской зоны на Васильевском участке скважиной № 22 с глубины 665 м под осадочными породами венда и 5-метровой зоной дезинтеграции. Метаморфизованная груботерригенная толща пород, представленная метаконгломератами, метагравелитами, метапесчаниками, сланцами, получила наименование васильевской. Скважина закрыта на глубине 1408 м, так и не выйдя из этой груботерригенной толщи. Взаимоотношения с вмещающими метаморфизованными комплексами не известны. Предполагается, что васильевская груботерригенная толща с несогласием и размывом залегает на образованиях вулканогенно-осадочной железо-кремнистой формации фрунзовской толщи, слагающей основные магнитные максимумы Фрунзовских аномалий [1, 2, 9–11], поскольку содержит в себе гальки железистых кварцитов, кальцифиров, метабазитов. Васильевская груботерригенная и фрунзовская железо-кремнистая толщи имеют единый структурно-метаморфический план (соскладчатые и сометаморфизованы).

Груботерригенная васильевская толща предположительно имеет опрокинутое залегание, что определяется наблюдениями градационной слоистости в метагравелитах и метапесчаниках, а также закономерным изменением лито-генетических свойств метаконгломератов в разрезе.

Данные абсолютного возраста по исследуемым породам отсутствуют. Имеются определения спор и остатков растений раннепалеозойского возраста в заполнителе метаконгломератов [6]. Возможно, эти определения объясняются занесением раннепалеозойских остатков в исследуемые породы подземными водами по микротрещинам, поскольку пробы были отобраны в зоне влияния процессов дезинтеграции предвендской коры выветривания.

Толща груботерригенных пород метаморфизована в эпидот-амфиболитовой, местами в зеленосланцевой фации. Очевидно, что породы васильевской толщи не моложе последних фаз метаморфизма и складчатости, возраст которых для данного региона оценивается 1700–2000 млн лет [4]. Следует отметить, что несмотря на значительный метаморфизм и перекристаллизацию пород, степень рассланцевания и разлинзования в них, как правило, незначительна (особенно в интервале 665–1025 м). Гальки почти не деформированы, хорошо сохраняют свою исходно-осадочную форму (рис. 1). Так же уверенно различаются псефо-псаммитовые зерна в заполнителе метаконгломератов (даже такие «мягкие» обломки, как сланцевые и карбонат-амфиболовые). Метаобломочные зерна крупнопсаммитового кварца не гранулированы, имеют ровное погасание. Отсутствуют ориентированные текстуры в карбонат-пироксен-амфиболовых гальках, сохраняются реликтовые офитовые и микропорфировые структуры в гальках метавулканитов. При этом степень метаморфической перекристаллизации пород значительна. Широко развиты гранобластовые и зубчатые структуры. Границы между псаммитовыми зёрнами и цементом нечеткие, угадываются по концентрации магнетита, приуроченного главным образом к цементу. Наиболее четкими контурами обладают зерна безрудных мозаичных кварцитов.

С глубины 1025 м вплоть до забоя скважины в породах возрастает степень динамометаморфического разлинзования и рассланцевания при одновременном изменении состава доминирующих темноцветов — амфибол сменяется биотитом.

Общие закономерности строения разреза васильевской толщи

Общая истинная мощность вскрытого разреза васильевской толщи, учитывая падение пород в среднем под углом 45° , составляет примерно 500 м. Доля метаконгломератов по отношению к другим метаобломочным породам составляет около половины. По данным [3] вся толща разделена на четыре пачки, последовательно сменяющие друг друга сверху вниз по стволу скважины (снизу вверх по геологическому разрезу) (рис. 1). Первые две пачки — существенно метаконгломератовые, третья — существенно метапесчаниковая и четвертая — метапесчано-сланцевая: 1) метаконгломераты полимиктовые средне-крупногалечные на гравийном заполнителе, сгруженность галек $\geq 50\%$, интервал 658–880 м, мощность ~ 110 м; 2) метаконгломераты полимиктовые средне-крупногалечные на песчано-гравийном заполнителе, сгруженность $\leq 50\%$, с редкими прослоями метагравелитов и метапесчаников, интервал 880–1020 м; мощность ~ 160 м; 3) метапесчаники с участками метагравелитов и редкими прослоями метаконгломератов, интервал 1020–1345 м мощность ~ 175 м; 4) слюдистые метапесчаники и гранат-биотитовые песчаные сланцы, интервал 1345–1408 м, мощность ~ 55 м.

Границы между пачками нерезкие, поскольку наблюдается чередование и переслаивание элементов соседних пачек. Метаконгломераты пачки 1 по размеру обломков средне и крупногалечные, часто с отдельными мелкими валунами до 16–18 см. Гальки, как правило, не ориентированы, сортировка по размерам отсутствует. Заполнителем служит несортированный метагравелит на базальном песчаном цементе. Песчано-гравийные обломки, как правило, не окатаны, угловаты или полуокатаны. С переходом к пачке 2 общая размерность галек несколько снижается. Начинают преобладать среднегалечные разности и появляются редкие прослои мелкогалечных метаконгломератов, метагравелитов и метапесчаников. Снижается также и сгруженность галек. В средне-мелкогалечных метаконгломератах нередко наблюдается ориентированное расположение галек. В метагравийно-песчаных прослоях отмечаются участки с градиционной слоистостью. С переходом вверх по разрезу от существенно метаконгломератовых к метапесчаным отложениям

слоистость становится все более ясной, снижается полимиктовость обломков, уменьшается общая намагниченность пород, амфиболовый цемент сменяется биотитовым. В толще метапесчаников постоянно встречаются рассеянные «плавающие» гальки, а также нередко наблюдаются участки метаконгломератов и метагравелитов, отличающихся субпараллельной ориентировкой гальки, представленной главным образом серыми безрудными кварцитами. Постепенно в метапесчаниках возрастает количество слоев сланцев гранат-биотитового состава. На глубине примерно 1345 м метапесчаники сменяются кварц-биотитовыми сланцами с включением угловатых песчаных обломков кварца и редких мелких галек безрудных кварцитов.

Более подробный разрез по данным [6] приводится ниже.

665,0–687,5 м. Метаконгломераты серые, крупногалечные на песчано-гравийном заполнителе, неслоистые, несортированные. Сгруженность галек около 50%. Гальки хорошо окатаны (реже полуокатаны), не ориентированы, представлены железистыми и безрудными кварцитами, амфибол-пироксеновыми породами.

687,5–756,0 м. Метаконгломераты, аналогичные предыдущим, несколько менее сгруженные, с редкой галькой метавулканитов.

756,0–769,0 м. Метаконгломераты темно-серые, средне-крупногалечные на песчано-гравийном заполнителе, неслоистые, несортированные. Сгруженность галек $\geq 50\%$. Состав галек аналогичен предыдущим интервалам с появлением редких угловатых обломков кварц-магнетитовой руды (черных, микрозернистых).

769,0–810,0 м. Метаконгломераты серые, средне-крупногалечные на песчано-гравийном заполнителе, неслоистые, несортированные. Сгруженность $\leq 50\%$. Состав галек аналогичен предыдущим интервалам (в порядке убывания: железистые кварциты, безрудные кварциты, серо-зеленые диопсидиты, метавулканиты, обломки кварц-магнетитовой руды).

810,0–877,0 м. Метаконгломераты преимущественно среднегалечные. Сгруженность галек $\geq 50\%$, местами до 10–20%.

877,0–900,0 м. Метаконгломераты серые, мелко-среднегалечные на песчано-гравийном заполнителе, неслоистые. Сгруженность 20–70%. Состав галек аналогичен предыдущим интервалам с добавлением очень редких обломков кальцифиров.

900,0–922,0 м. Метаконгломераты серые, темно-серые, мелко-среднегалечные на гравийно-песчаном заполнителе, слабосгруженные ($< 20\%$). В интервалах с преобладающим содержанием песчаной фракции отмечается нечеткая слоистость. Состав галек аналогичен (по порядку убывания: железистые кварциты, безрудные кварциты, диопсидиты, метавулканиты, кальцифиры, обломки магнетитовых руд)

922,0–991,0 м. Метаконгломераты средне-мелкогалечные. Состав галечного материала аналогичен предыдущему интервалу, с некоторым увеличением доли безрудных кварцитов. По форме галька становится более линзовидной, в интервалах скопления соразмерной гальки отмечается её субпараллельная ориентировка. В гравийно-песчаных интервалах наблюдается градационная слоистость.

991,0–1021,8 м. Метаконгломераты темно-серые, средне-мелкогалечные на гравийно-песчаном заполнителе, слабосгруженные, участками слоистые, с более ясным разграничением интервалов разной размерности обломков (гравийных, песчаных). В гравийно-песчаных интервалах отмечается четкая градационная слоистость, а в галечных – субпараллельная ориентировка галек. В составе галек начинают преобладать безрудные кварциты.

1021,8–1125,0 м. Метаконгломераты серые, преимущественно мелкогалечные на гравийно-песчаном заполнителе, слоистые. Сгруженность галек слабая, местами до 40%. Преобладает галька серых безрудных кварцитов, реже магнетитовых микрокварцитов, очень редко метавулканитов и диопсидитов. В песчаных интервалах наблюдается градационная слоистость; отмечаются линзовидные включения (до 1,5 см) биотитовых сланцев и более мелкие обособления мелкозернистого гематита.

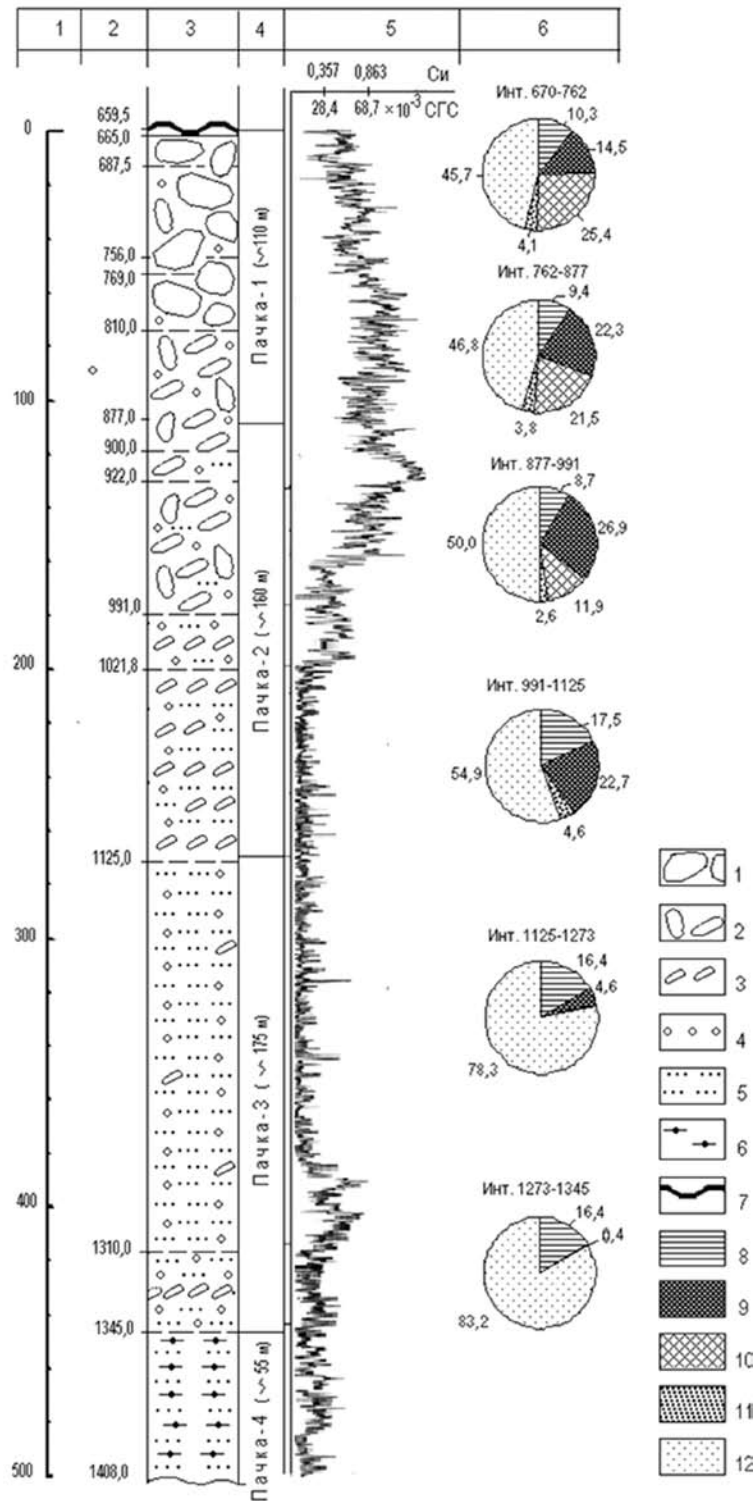


Рис.1. Разрез васильевской метатерригенной толщи по скв. 22. Столбцы: 1–6: 1 — шкала истинной мощности; 2 — глубины по стволу скважины; 3 — литологическая колонка; 4 — пачки (по [3]); 5 — магнитная восприимчивость пород; 6 — круговые диаграммы среднего петрографического состава галек (по [1]). Обозначения: 1 — метаконгломераты крупногалечные; 2 — метаконгломераты среднегалечные; 3 — метаконгломераты мелкогалечные; 4 — метагравелиты; 5 — метапесчаники; 6 — сланцы с примесью псаммитовых зерен; 7 — контакт с перекрывающимися отложениями венда; 8–11 — состав галечного материала слоев конгломератов: 8 — кварциты безрудные; 9 — микрокварциты рудные (кварц-магнетитовые); 10 — диопсидиты и кальцифиры; 11 — метавулканы основного состава; 12 — заполнитель метаконгломератов (песчано-гравийный, гравийно-песчаный)

1125,0–1310,0 м. Метапесчаники с участками метагравелитов. По всему интервалу – рассеянная галька светло-серых безрудных кварцитов — мелкая, преимущественно линзовидная, ориентированная субпараллельно градиционной слоистости. Слоистость ясная. С глубиной возрастает количество мелколинзовидных включений гранат-биотитовых сланцев.

1310,0–1345,0 м. Метапесчаники с прослоями слабосгруженных метаконгломератов. Гальки представлены преимущественно безрудными кварцитами.

1345,0–1408,0 м. Метапесчаники существенно кварцевые рассланцованные и сланцы гранат-кварц-биотитовые с включением кварцевых зерен песчано-гравийной размерности. В породах встречаются редкие рассеянные мелкие гальки безрудных кварцитов.

Таким образом, сверху вниз по стволу скважины (снизу вверх по разрезу) последовательно и закономерно уменьшается общая размерность обломочного материала и возрастает доля более тонкообломочных пород (рис. 1), что свойственно базальным терригенным сериям. С этой общей закономерностью тесно связаны изменения других литологических свойств пород — характера слоистости, степени полимиктовости, сгруженности конгломератов, петрографического состава обломков и проч.

Литолого-петрографическая характеристика пород васильевской толщи

Метаконгломераты по составу обломков относятся к полимиктовым. Характеризуются в большинстве случаев средней сгруженностью галек (50%), хотя встречаются и сгруженные (до 80%) и слабосгруженные (15–20%). Окатанность галечного материала различна (от угловатых до хорошо окатанных обломков), преобладают полуокатанные (рис. 2-а, 2-б). Состав галечного материала в целом непостоянен, меняется снизу вверх по разрезу от более полимиктовых к менее полимиктовым. Также непостоянны их структурно-текстурные признаки. По размеру галек преобладают средне-крупногалечные (2,5–5–10 см) разновидности метаконгломератов; мелкогалечные (1–2,5 см) распространены значительно реже. В крупногалечных отмечаются мелкие валуны. С уменьшением количества галек метаконгломераты переходят в метагравелиты и метапесчаники с рассеянной галькой.

Ритмичность конгломератовмещающей толщи является главным образом двухкомпонентной (метаконгломерат крупногалечный + метаконгломерат среднегалечный, метаконгломерат средне-крупногалечный + метагравелит, метаконгломерат средне-мелкогалечный + метапесчаник). В большинстве случаев мощность отдельных ритмов составляет 1–10 м. Модальный интервал (25–75%) значений мощностей «струй» средне-крупногалечных метаконгломератов составляет 1,3–4,6 м. Границы между «струями» метаконгломератов разного размера галек и разной сгруженности постепенные; между слоями метаконгломератов и метагравелитов — также постепенные по причине идентичности состава песчано-гравийного заполнителя метаконгломератов и самостоятельных слоев метагравелитов; между слоями средне-мелкогалечных метаконгломератов и метапесчаников — более четкие, однако непосредственные контакты выражены не резко в связи со слабой сгруженностью галек и близостью или идентичностью состава прослоев метапесчаников и матрикса метаконгломератов.

Метаконгломераты по морфологическим признакам можно разделить с определенной долей условности на три разновидности: 1 — крупногалечные несортированные неориентированные, со сгруженностью около 50% на базальном несортированном мелкогравийно-песчаном заполнителе; 2 — среднегалечные несортированные с элементами ориентировки галек, сгруженность менее 50% на базальном несортированном песчаном и мелкогравийно-песчаном заполнителе; 3 — мелкогалечные с субпараллельной ориентировкой галек слабосгруженные (15–30%) на базальном песчаном заполнителе. Эти три разновидности отражают общую направленность изменений свойств метаконгломератов в зависимости от размерности обломочного материала и от расположения в разрезе.

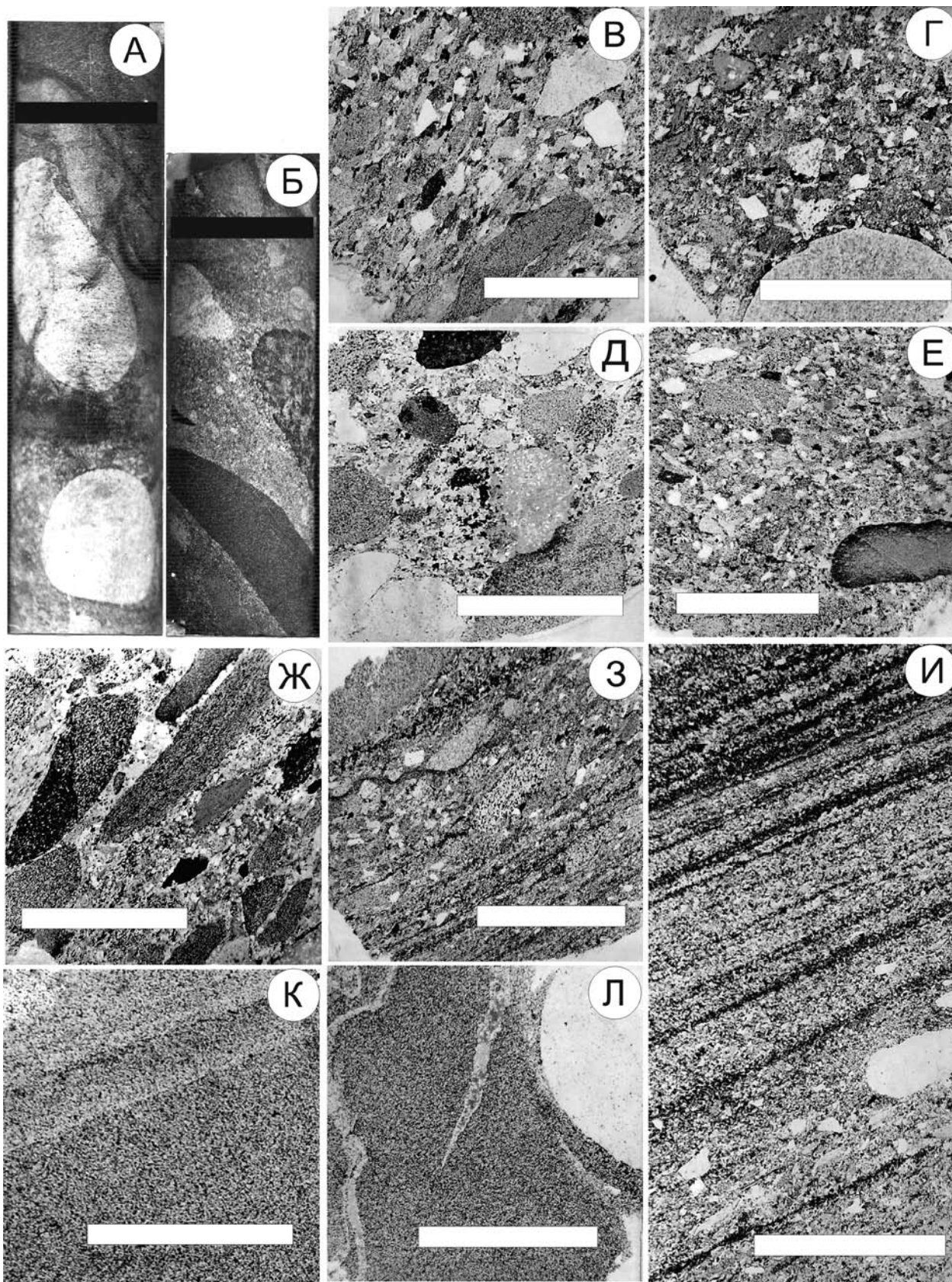


Рис. 2. Седиментационные текстуры метаобломочных пород васильевской груботерригенной толщи.

Масштабные полоски на фотографиях: белые = 1 см, черные = 5 см.

А–Б. Метаконгломераты крупногалечные со слабо выраженной ориентировкой галек (А — гл. 816 м, Б — гл. 805 м).

- В. Гравийно-песчаный заполнитель среднегалечных метаконгломератов со слабой ориентировкой угловатых обломочных зерен, гл. 1001 м.*
- Г. Край окатанной мелкой гальки метавулканита в массе гравийно-песчаного несортированного неокатанного заполнителя. По внешнему краю гальки — обогащение тонкодисперсным гематитом. Гл. 923 м.*
- Д. Заполнитель среднегалечных метаконгломератов. Окатанный и полуокатанный гравий рудных микрокварцитов, безрудных кварцитов, карбонат-амфиболовых метасоматитов, рудных обломков (черное) на базальном среднеспесчаном несортированном цементе. Гл. 838 м.*
- Е. Гравийно-песчаный несортированный заполнитель среднегалечных метаконгломератов. Полуокатанный гравийный обломок тонкокристаллического метавулканита с внутренней каймой ожелезнения тонкодисперсным гематитом. Гл. 987 м.*
- Ж. Заполнитель средне-крупногалечных метаконгломератов. Гравий и мелкие удлиненные ориентированные галечки на базальном мелко-среднеспесчаном цементе. Гл. 746 м.*
- З. Неясная слоистость гравийно-песчаных участков в метаконгломератах. Тонкие темные слои обогащены рудными минералами (магнетитом и гематитом) и амфиболом. Гл. 926 м.*
- И. Средняя и тонкая слоистость с элементами градационной ритмики (1–15 мм) метапесчаниковых участков в метаконгломератах. Метапесчаники мелко-среднезернистые. Нижняя часть ритмов обогащена крупносаммитовыми и гравийными угловатыми обломками; верхняя часть (темное) — магнетитом, гематитом, амфиболом. Гл. 921,2 м.*
- К. Тонкозернистый метапесчаник-метаалевролит (размер зерен 0,03–0,07 мм) биотит-гематит-кварцевый с неясной слоистостью, выраженной чередованием светлых и темных полос. Более темные полосы обусловлены обогащением тонкорассеянными гематитом, в меньшей мере биотитом и гранатом. Гл. 1073 м.*
- Л. Край окатанной мелкой гальки безрудного кварцита, заключенной в массе массивного тонкозернистого метапесчаника-метаалевролита (размер зерен 0,03–0,07 мм) биотит-гематит-кварцевого состава. Метаалевролит рассечен автометаморфическими гранат-биотит-кварцевыми прожилками. Гл. 1062 м.*

При переходе от крупногалечных к все более мелкогалечным закономерно меняется гранулометрический состав заполнителя — от мелкогравийного и мелкогравийно-песчаного до песчаного; несортированные и неориентированные разности метаконгломератов сменяются более сортированными и с элементами ориентировки галек и песчано-гравийных обломков заполнителя; более четкими становятся границы соседних прослоев; среди метаконгломератов появляются самостоятельные безгалечные участки метагравелитов и метапесчаников, имеющих слоистость, нередко градационную; уменьшается общая сгруженность галек и степень их полимиктовости.

Такие направленные изменения свойственны базальным терригенным сериям, выполняющим седиментационные впадины или прогибы различного генезиса, нижняя часть разреза которых сложена наиболее грубообломочными отложениями, которые, в свою очередь, вверх по разрезу по мере заполнения впадины постепенно сменяются все более тонкообломочными.

Галечный материал по частоте встречаемости можно расположить (в целом для всей васильевской толщи) в следующем порядке (по мере убывания): магнетитовые микрокварциты, безрудные кварциты, диопсид-карбонат-амфиболовые и карбонат-амфиболовые метасоматиты по исходным доломитам, метавулканиты щелочно-базальтоидного состава (представленные плагиоклаз-биотитовыми, биотит-плагиоклазовыми метапорфиритами и сланцами), обломки кварц-магнетитовой руды, магнетит-амфиболовые кварциты, метапесчаники полевошпатсодержащие.

Гальки безрудных и малорудных (магнетитсодержащих) кварцитов серые, светло-серые, темно-серые, сургучно-красные. Структура мелко- и средне-мозаичнозернистая. Размер мозаичных зерен кварца 0,06–0,3 мм. Обычны чистые мономинерально-кварцевые разновидности, содержащие рудную пыль и вкрапленность магнетита (до 5–10%), мелкие

субориентированные линзовидные выделения амфибола, реже карбонат и биотит. Большая часть этих пород представляет собой, вероятно, исходно хемогенные осадки.

Гальки железистых кварцитов — серые и темно-серые массивные и полосчатые, неоднородны по текстуре, чаще встречаются темно-серые массивные железистые микрокварциты, несколько реже полосчатые, с чередованием рудных и кварцитовых полос. В полосчатых разностях можно наблюдать микросдвиги рудных полос, которые были сформированы еще до попадания галек в осадок.

Гальки железистых микрокварцитов представлены тонко- и криптозернистыми разностями массивной текстуры, обусловленной: равномерным распределением выделений магнетита в гранобластовом кварце. Количество магнетита составляет 10–50%; с увеличением содержания магнетита породы переходят в магнетитовые руды. Силикаты в гальках представлены короткопризматическими равномерно рассеянными выделениями бесцветного или светло-зеленого амфибола (2–7%), редко — чешуйками светлого буровато-коричневого биотита. С увеличением количества амфибола до 50% породы переходят в магнетит-амфиболовые микрокварциты. В качестве примеси иногда наблюдаются зерна карбоната.

Гальки кварц-магнетитовой руды — черные микрозернистые с раковистым изломом, на 60–70% состоят из магнетита.

Гальки магнетит-амфиболовых микрокварцитов — не сланцеваты; обломки удлиненной формы; амфибол и кварц содержатся примерно в равных соотношениях с некоторым преобладанием амфибола. Содержат тонкую рассеянную вкрапленность магнетита до 5%. С увеличением количества магнетита породы переходят в рудные амфиболовые микрокварциты.

Между всеми разновидностями железо-кремнистых пород наблюдаются взаимопереходы.

Гальки карбонат-пироксен-амфиболовых, карбонат-амфиболовых пород (метасоматитов) — серовато-зеленые, характеризуются крупноматобластовыми структурами за счет разноориентированных призм амфибола. Пироксен интенсивно замещен бледно-зеленым и прозрачным амфиболом и сохраняется в виде реликтов. Кварц (до 5%) содержится в виде ксеноморфных выделений с ровным погасанием в промежутках между амфиболом, реже в виде зерен неправильной формы размером до 0,3 мм. Внутри амфиболовых и пироксен-амфиболовых агрегатов изредка фиксируется решетчатый микроклин в виде очень мелких гранобластовых зерен; природа его, вероятно, метасоматическая. Местами в амфиболовом агрегате «проглядывают» участки мелко мозаичного карбоната, аналогичного по структуре мраморизованным доломитам. В редких случаях наблюдаются гальки зонального строения, центр которых сложен мелко мозаичным карбонатом (доломитом), а периферия — карбонат-пироксен-амфиболовой нематобластовой породой. Эти признаки свидетельствуют о происхождении данных метасоматитов за счет преобразования исходно осадочных карбонатных и силикатно-карбонатных пород.

Гальки существенно карбонатные отмечаются редко, обычно оконтурены тонкой каймой амфибола или клинопироксена, структура их мозаично-зернистая.

Гальки метавулканитов представлены массивными равномерно пятнистыми (размер пятен от 1–1,5 мм до 2–3 мм) породами плагиоклаз-биотитового, биотит-плагиоклазового состава с реликтовой бластоофитовой структурой, выраженной крупными лейстами широко сдвойникового частично гранулированного биотитизированного плагиоклаза, промежутки между которыми выполнены агрегатами мелко чешуйчатого биотита. Границы между «пятнами» агрегаций биотита и плагиоклаза нерезкие. Некоторые зерна плагиоклаза зональны: центр переполнен чешуйками биотита, а периферия более чистая. Лейсты широко сдвойникового плагиоклаза подвержены микрогрануляции и перекристаллизации с образованием мелкозернистых агрегаций плагиоклаза, новообразованного гранобластового решетчатого микроклина (до 5–10%) и тонко чешуйчатого биотита. К крупным скоплениям («пятнам») тонко чешуйчатого биотита приурочены выделения магнетита, количество которого доходит до 10%. Кварц содержится в количестве 3–5%.

Из акцессорных минералов присутствует мелкий тонкопризматический турмалин (до 3%), редко апатит.

При уменьшении общей кристаллозернистости породы переходят в тонкокристаллические (почти до скрытокристаллических, менее 0,03 мм) агрегаты плагиоклаза и биотита, с рассеянными микролейстами плагиоклаза (реликтовая микропорфировая структура). В этих разностях метавулканитов в незначительном количестве содержится прозрачный амфибол в виде отдельных чуть более крупных, чем основная ткань породы, призматических индивидов.

Обломки метавулканитов при рассланцевании переходят в сланцы биотит-плагиоклаз-кварцевые с магнетитом и микрогранобластовым микроклином, нередко с гранатом, ставролитом, турмалином. Эти сланцы уже не сохраняют первичных вулканогенных структур. По общей микрозернистости и наличию переходов к менее измененным метавулканитам удастся диагностировать эти сланцы, как исходно вулканогенные. На сохранность исходных признаков метавулканитов кроме рассланцевания влияет, по всей вероятности, также различная степень выветривания обломков до попадания их в осадок.

Форма крупных обломков полуокатанная, полуугловатая. Гравийные зерна обычно полуугловаты, удлиненной таблитчатой формы, реже линзовидной, удлиненно-линзовидной.

Биотит, как главный темноцветный минерал метавулканитов, вместе с вторичным микроклином свидетельствуют о повышенной щелочности пород, что подтверждается их химическими анализами (табл. 1, ан. 11–14), по результатам которых породы относятся к щелочным базальтоидам. Общее количество щелочей высокое — 6,5–9,8%, при резком преобладании K_2O (5–8,2%). Для них характерны также низкая кальциевость ($CaO = 1,0–1,9\%$), значительные содержания окиси магния (3,7–9,9%) и повышенная общая железистость ($Fe_{сумм} = 12,5–26,3\%$). Учитывая при этом значительный разброс содержаний кремнезема (40–62%), возможно, исходные вулканиты претерпели изменения химического состава при дометаморфическом выветривании и последующем метаморфизме. В нормативном составе пород доминируют ортоклаз (33–49%) и оливин (14–23%), в меньших количествах присутствуют плагиоклаз, ильменит+магнетит, гиперстен. В одном анализе №12 имеет место нормативный нефелин (6,5%). Гальки метавулканитов по сравнению с другими гальками и заполнителем в значительной степени обогащены такими малыми элементами, как Cr, V, Ti, Cu, Pb, Zn, Li (табл. 2). Учитывая редкое распространение щелочных метавулканитов в докембрии вообще, и на Украинском щите в частности, гальки этих пород представляют несомненный интерес по причине их экзотичности, тем более, что в коренном залегании такие породы пока не обнаружены.

Гальки и гравий микроклинсодержащих и плагиоклазсодержащих метапесчаников встречаются редко, внешним видом похожи на безрудные кварциты, идентифицируются в шлифах по хорошо выраженной бластопсаммитовой структуре. Зерна кварца не окатаны, полуугловаты, разномзернисты (от 0,1 до 1,2 мм, преимущественно 0,2–0,3 мм). Содержание обломочных зерен микроклина достигает 20%; зерна их полуокатаны, полуугловаты, частично разложены и замутнены. Обломки плагиоклаза — с широкими двойниками, — гранулированы и биотитизированы. Цемент скудный (до 3%), пленочно-поровый биотит-карбонатный.

Таблица 1. Химический состав метаконгломератов васильевской толщи Фрунзовской зоны магнитных аномалий УЩ

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Глубина по скв. 22	682,1– –682,2	999,0– –1004,0	905,0– –910,0	1021,0– –1022,0	1085,0– –1090,0	1115,0– –1120,0	1125,0– –1130,0	1178,0– –1183,0	1202,0– –1207,0	681,2– –681,3	704,4	731,5	735,7	755,5
SiO ₂	56,37	55,43	53,14	59,51	55,72	56,50	55,477	59,29	54,11	96,48	50,32	46,04	39,40	61,94
TiO ₂	0,14	0,28	0,08	0,35	0,11	0,11	0,13	0,17	0,16	0,03	1,24	1,04	0,66	0,94
Al ₂ O ₃	2,40	5,36	3,63	5,79	4,85	4,26	5,35	4,88	5,46	0,30	14,75	16,96	13,28	10,90
Fe ₂ O ₃	28,70	25,02	29,45	20,99	31,55	32,0	29,71	26,60	30,79	0,87	6,10	5,61	15,48	6,73
FeO	5,82	6,58	9,05	4,81	3,02	2,26	3,76	2,91	3,44	0,57	7,05	7,96	10,80	5,76
MnO	0,35	0,48	0,60	0,46	0,54	0,74	0,85	0,56	0,63	н/о	0,31	0,35	0,38	0,22
MgO	2,15	2,42	2,37	3,74	2,07	2,02	2,47	2,27	2,22	0,38	7,51	9,27	9,87	3,70
CaO	2,38	1,96	0,91	2,38	0,77	0,98	0,91	0,77	0,56	0,35	1,95	0,92	1,26	1,49
Na ₂ O	0,30	0,40	0,28	0,39	0,36	0,35	0,36	0,41	0,48	0,07	1,80	1,60	1,00	1,80
K ₂ O	0,83	1,27	0,00	1,46	1,55	1,33	1,52	2,00	1,21	0,03	7,08	8,22	5,54	4,96
SO ₃	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,08	0,04	0,04	0,04	сл.	0,02	0,04	сл.
P ₂ O ₅	0,10	Н/О	0,08	0,10	0,07	0,10	0,08	0,09	0,10	2,02	0,06	0,06	сл.	0,06
П.П.П.	0,59	0,39	0,00	0,78	0,25	0,19	0,39	0,44	0,22	0,58	1,46	1,49	2,06	1,06
Сумма	100,15	99,71	99,62	100,78	100,87	100,87	100,48	100,43	99,43	99,75	99,63	99,54	99,77	99,58

Примечание: анализы 1–10 выполнены в Причерноморской ГРЭ; 11–13 — в лаборатории ИГМР АН Украины, аналитик Т.И. Сатарова. 1–9 — состав метаконгломератов валовых проб; 10 — галька безрудного кварцита; 11–14 — гальки метавулканитов

Таблица 2. Среднее содержание элементов-примесей в породах метатерригенной васильевской толщи (по данным полуколичественного спектрального анализа)

Порода	Интервал опробования, м	Кол. проб	Среднее содержание элементов-примесей, г/т															
			Мп	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo	Zr	Си	Pb	Zn	Sn	Ge	Ga	Li	Sc
Гальки железистых микрокварцитов	664–740	11	2900	3	1	1140	27	35	–	–	12	4	7	–	2	5	–	–
	980–1067	3	6667	50	3	533	20	27	<1	20	4	<1	93	1	7	10	–	1
Гальки метавулканитов	704–755	4	850	24	3	3625	105	250	–	–	35	18	20	–	3	23	23	2
	789–943	3	733	70	7	4333	83	203	1	43	14	17	127	1	10	10	37	3
Гальки диопсидитов	663–883	12	6165	25	1	289	18	22	1	37	10	2	14	<1	9	<1	12	1
Заполнитель метаконгломератов	664–755	9	3000	8	3	3000	57	273	–	–	16	8	14	–	4	10	7	1
	709–1364	18	4138	53	4	911	30	65	<1	18	9	3	88	1	9	10	3	–
Метапесчаник	921–1338	21	2100	69	5	1138	31	87	1	17	22	5	70	1	7	10	12	–

Примечание: Анализы выполнены в ИГМРАН Украины

Одной из наиболее характерных особенностей метаконгломератов является отсутствие в них галек гранитоидов, слагающих раму Фрунзовских магнитных аномалий. Учитывая нынешнюю весьма незначительную ширину аномалий (2–4 км), зажатых среди полей гранитоидов, можно предположить, что во время накопления конгломератов вышеуказанной гранитоидной рамы не существовало в том структурном виде, как это выглядит сейчас. Как известно, гальки базитов при выветривании разлагаются быстрее, чем гальки гранитоидов. Однако первые присутствуют в составе метаконгломератов, а вторые нет. Кроме того, метапесчаники васильевской толщи часто содержат обломочный широкодвойникованный плагиоклаз, такой же, что содержится в реликтовых вкрапленниках метавулканических галек. Это свидетельствует о низкой интенсивности процессов химического выветривания в период накопления пород. Следовательно, не условия выветривания определяли отсутствие галек гранитоидов, а, прежде всего, безгранитоидный состав областей сноса. Все это говорит о том, что нынешняя «троговая» структура Фрунзовских магнитных аномалий есть результат последнего этапа метаморфизма, складчатости, последующих блоковых перемещений и континентальной эрозии, и, вероятно, не связана с исходной формой палеобассейна седиментации. Последний мог иметь вид широкой мульды, активизированной ступенчатыми блоковыми движениями.

Соотношения между гальками различного петрографического состава, подсчитанные в различных частях разреза конгломератовмещающей толщи показаны на рис. 1. Сверху вниз по разрезу скважины эти соотношения испытывают значительные изменения, имеющие закономерный направленный характер. Общая тенденция — уменьшение степени полимиктовости и степени сгруженности галек снизу вверх по разрезу при переходе от крупногалечных к мелкогалечным разновидностям. В низах разреза (пачки 1 и 2) метаконгломераты наиболее полимиктовы, сгруженность их в среднем 50–55%. Среди галечных обломков доминируют магнетитовые микрокварциты, пироксен-карбонат-амфиболовые метасоматиты, реже встречаются безрудные кварциты, еще реже метавулканиды. С глубины 1052 м (переход к пачке 3) почти полностью исчезают гальки пироксен-карбонат-амфиболовых пород. В связи с этим меняется также состав доминирующего темноцветного минерала в цементе осадков (амфибол сменяется биотитом): до глубины 1040 м преобладает амфибол среди темноцветов, а ниже — биотит. В верхах разреза (пачки 3 и 4) среди существенно песчаных отложений галечный материал характеризуется слабой сгруженностью (15–20%), а в составе галек подавляющее распространение имеют безрудные кварциты.

Такие направленные изменения состава галек с одновременным уменьшением размерности обломочного материала связаны с увеличением зрелости отложений снизу вверх по разрезу — постепенно уменьшается доля галек, наиболее легко поддающихся разрушению при выветривании и переносе. Это, в свою очередь, говорит об общем снижении энергии рельефа в процессе накопления осадков.

Заполнителем крупно-среднегалечных метаконгломератов является полимиктовый несортированный («мусорный») метагравелит на базальном песчаном цементе. Состав гравийно-песчаных обломков аналогичен таковым галек. Гравийные обломки чаще неокатаны и полуокатаны, реже окатаны. Окатанность гравия хуже, чем галек, но лучше, чем крупного псаммита. Последний обычно совсем не окатан. Ориентировка обломков чаще отсутствует, реже слабо проявлена по удлинению вытянутых зерен. Базальный песчаный цемент гравийного заполнителя — мелко-среднезернистый метапесчаник с включением крупнопсаммитовых зерен. Цемент песчаных зерен — магнетит-амфиболовый, амфибол-магнетитовый, иногда с биотитом. Поскольку в заполнителе метаконгломератов преобладают обломки магнетитовых микрокварцитов, они, соприкасаясь друг с другом, часто сливаются в агрегат слаборазличимых (по цвету, структуре, зернистости) обломочных зерен. Особенно это свойственно псаммитовым обломкам. Наиболее четкие контуры имеют обломки безрудных кварцитов. Среди песчаных зерен нередко встречается в небольших количествах полуразложенный биотитизированный широкодвойникованный и несдвойникованный плагиоклаз, такой же, что наблюдается

в гальках метавулканитов в виде лейст. Очевидно, что зерна плагиоклаза попали в песчаный осадок при разрушении вулканитов.

Метагравелиты и метапесчаники безгалечных прослоев внутри конгломератовых пачек почти ничем не отличаются от заполнителя метаконгломератов. Наряду с массивными неориентированными текстурами в них чаще наблюдается ориентированное расположение вытянутых гравийных обломков и появляются неяснослоистые и слоистые текстуры с градационной ритмичностью (чаще до 2 см). Нижняя основная часть градационных ритмов сложена мелко-среднезернистыми метапесчаниками с включениями в основании ритма угловатых и полуокатанных крупнопсаммитовых и мелкогравийных зерен; выше гравийные зерна исчезают, уменьшается размерность песчаных обломков, цвет пород становится темнее за счет увеличения количеств магнетита и гематита в цементе; верхняя часть ритма представлена тонким темным мелкопесчаным слойком (до 1,5 мм), обогащенным гематитом, магнетитом, амфиболом и гранатом (рис. 2-з, 2-и). Расположение железистых слойков в наиболее верхней части ритмов свидетельствует о том, что окислы железа осаждались в последнюю очередь из растворенной и диспергированной составляющей взмученных существенно песчаных потоков. Такой тип слоистости указывает на субаэральный способ осаждения — вероятно из небольших мутьевых существенно песчаных временных потоков, насыщенных диспергированными окислами железа.

Метапесчаники существенно песчаной верхней части разреза (пачки 3) во многом отличаются от метапесчаников существенно конгломератовой нижней части разреза. В них уменьшается общая зернистость (преобладают мелкозернистые разности), возрастает степень сортировки (увеличивается равномерность зернистость). Меняется и состав цемента — с амфибол-магнетитового на биотит-магнетит-гематитовый с гранатом. Градационная слоистость в них также присутствует, однако она проявлена менее контрастно и отличается меньшей дифференцированностью размера обломков — от среднезернистых псаммитов до алевритов. Часто она проявлена лишь за счет неконтрастного чередования слойков, обогащенных окислами железа, биотитом и гранатом (рис. 2-к). Состав метапесчаников биотит-гематит-кварцевый с редкой вкрапленностью граната. Обломочный плагиоклаз редок.

В толще метапесчаников нередко наблюдаются участки средне-мелкогалечных слабосгруженных метаконгломератов, отличающихся субпараллельной ориентировкой галек, представленных главным образом серыми безрудными кварцитами. Среди галек и гравия безрудных и малорудных кварцитов встречаются также исходно терригенные тонкозернистые метапесчаники и метаалевролиты (с магнетитом и гематитом), аналогичные вмещающим породам, что свидетельствует о локальных местных переотложениях. Различить тонкопсаммитовые гравийные обломки от обломков хемогенных рудных микрокварцитов весьма сложно из-за интенсивной перекристаллизации пород. Первые нередко содержат обломочный плагиоклаз, большее количество биотита и гранат.

С глубины 1012 м в разрезе появляются участки метапесчаников и метаалевролитов, несущих признаки бассейновых осадков. Это тонкозернистые метапесчаники, переходящие в метаалевролиты, массивной текстуры, вмещающие в себе редкие «плавающие» мелкие окатанные гальки безрудных кварцитов (рис. 2-л). Такой контрастный гранулометрический парагенез очень напоминает метатерригенные отложения глееватской свиты Кривбасса и характерен для прибрежно-бассейновых отложений.

Формационная принадлежность и палеогеографические условия накопления

По степени намагниченности разрез васильевской толщи разделяется на две примерно равные по мощности части — нижнюю, с большими значениями намагниченности, равными 0,2–1,4 ед. Си (чаще 0,5–1,3), и верхнюю, с меньшими значениями, равными 0–0,35 ед. Си (рис. 1). Указанные части разреза в целом совпадают с литологическим разделением васильевской толщи на нижнюю, существенно метаконгломератовую, и верхнюю, существенно метапесчаниковую части. Такое совпадение нам кажется не случайным и связано, по всей вероятности, с особенностями выветривания и седиментации осадков. Разберем это подробнее. Количество магнетитового железа в средне-крупногалечных

метаконгломератах (в цементе и гальках) по результатам фазового анализа на железо составляет 12–14%, а в некоторых участках доходит до 19%, что соответствует бедным железным рудам. В метапесчаниках пачки 3 количество магнетитового железа снижается до 8–10%; что фиксируется на каротажных диаграммах общим уменьшением значений магнитной восприимчивости. Однако валовое содержание железа по данным химических анализов в породах при переходе от конгломератов к метапесчаникам почти не изменяется и остается на уровне 30–33% (табл. 1). Это обусловлено соответствующим увеличением доли окисного железа (гематита) по отношению к уменьшению содержаний закисного железа (магнетита) в метапесчаниках. По подсчетам в шлифах метапесчаники обычно насыщены рассеянным гематитом, количество которого доходит до 35%. В целом при переходе от метаконгломератовой части разреза к метапесчаниковой степень окисленности железа Fe_2O_3/FeO возрастает от значений 3,2–4,9 до 7,9–14,1 (при одинаковом валовом содержании окислов железа в метаконгломератах и метапесчаниках). Такая зависимость, вероятно, наследует исходно седиментационное изменение окисленности железа в породах в зависимости от степени измельчения обломков, скорости захоронения и, соответственно, от продолжительности и интенсивности их выветривания. В конгломератах в связи с крупными размерами обломков и быстрым их захоронением железо претерпевало значительно меньшее окисление, нежели в метапесчаниках. В этих процессах велика была роль воды (дождевой, речной, бассейновой), способствующей интенсификации перехода закисной формы железа в окисную. О слабой интенсивности процессов химического выветривания при отложении конгломератов свидетельствует сохранность обломочных песчаных зерен плагиоклаза. На некоторую засушливость климата и субаэральные условия осаждения конгломератов указывают железистые внутренние каймы на гальках и гравии метавулканитов (рис. 2-е). При отложении существенно песчаных осадков верхней части разреза васильевской толщи длительность атмосферного воздействия и степень измельчения обломков существенно возросли, вследствие чего железо осаждалось преимущественно в окисной форме. Таким образом, с большой долей уверенности можно предполагать, что изменения степени окисленности железа в породах связаны с наземным выветриванием, что, в свою очередь, подтверждает субаэральный (наземный) способ отложения метаконгломератов нижней наиболее грубообломочной части разреза васильевской толщи. Для верхней, существенно песчаной толщи намечается переход от субаэральных к бассейновым условиям осаждения.

Строение васильевской метатерригенной толщи напоминает разрез межгорной континентальной котловины, нижняя часть которой сложена наиболее грубообломочными наземными отложениями, а выше по разрезу по мере выполаживания области разрушения и снижения общей энергии рельефа, осадки сменяются все более тонкообломочными, среди которых появляются мелководно-бассейновые фации. Похожая смена литофаций наблюдается в продольном профиле наземных конусов выноса, когда с удалением от вершины конуса происходит последовательное уменьшение размерности обломков от валунно-галечных фанконгломератов до такырных глин и алевритов. Ясно, что метаконгломераты нижней, наиболее грубообломочной, части разреза васильевской толщи представляют собой преимущественно потоковые субаэральные образования (пролювий, аллювий временных водных потоков). В формационном отношении эти породы являются наземной грубообломочной молассой. Доминирующим развитием среди них пользуются отложения временных потоков. От подгорно-долинного аллювия эти отложения отличаются крайне плохой сортировкой, низкой степенью окатанности псаммитового материала. Снизу вверх по разрезу намечается смена наземных грубообломочных фаций бассейновыми песчаными отложениями. Мелкая градационная слоистость в метапесчаниках и, частично, в метагравелитах может свидетельствовать об осаждении их либо в мелководно-бассейновой среде при периодическом взмучивании, либо из слабых мутьевых существенно песчаных временных потоков. Такие условия могли существовать в гравийно-песчаных временно-потоковых дельтах, впадающих в небольшие мелководные озерные водоемы.

В химической лаборатории Правобережной ГРЭ метаконгломераты васильевской толщи были исследованы химико-спектральным методом на содержание золота. При чувствительности анализа 0,005 г/т ни в одной из 20 проб из интервала 665–765 м (двадцать пятиметровых интервалов) золото не обнаружено.

Стратиграфическая корреляция

Метаконгломераты Фрунзовской зоны по способу осаждения и составу во многом сходны с метаконгломератами и метапесчаниками базального железисто-кластогенного горизонта в основании гданцевской свиты Кривбасса, залегающего с размывом на железисто-кремнистых породах саксаганской свиты. Последние, по данным Л.Г. Прожогина [7] имеют аллювиальный генезис. Фрунзовские метаконгломераты, как и вышеуказанные груботерригенные железистые породы Кривбасса, связаны с разрушением и близким переотложением раннедокембрийских железисто-кремнистых формаций. По содержанию магнетита, сосредоточенного в гальках и цементе, метаконгломераты, по сути, также являются бедными кластогенными рудами.

Однако имеются некоторые существенные отличия, которые не позволяют полностью соотнести фрунзовские метаконгломераты с нижнегданцевским уровнем Кривбасса. Во-первых, это большое количество галек исходно осадочных карбонатных и карбонатно-силикатных пород (преобразованных в пироксен-карбонат-амфиболовые породы), а также галек метавулканитов щелочно-базальтоидного состава, которые полностью отсутствуют в кластогенных железных рудах базального нижнегданцевского уровня Кривбасса. Во-вторых, это значительно большие мощности накоплений фрунзовских метаконгломератов. По данным Г.Ф. Гузенко, Т.А. Скаржинской и др. [5, 8] парагенезис железистых кварцитов, доломитов и базальтоидов весьма характерен для верхней железорудной формации Кривбасса и Кременчугского района, являющейся неотъемлемой частью гданцевской свиты (в отличие от главного саксаганского уровня железнакопления). Обломки всех этих пород присутствуют в гальках фрунзовских метаконгломератов.

Таким образом, исходя из состава обломков, при корреляции с криворожским разрезом стратиграфическое положение и возраст фрунзовских метаконгломератов можно определить выше гданцевской свиты, но не позднее метаморфизма и складчатости. Как известно, такое же положение и возраст имеют метаконгломераты глееватской свиты Кривбасса. Последние имеют ряд существенных сходных черт с фрунзовскими метаконгломератами. Это касается, прежде всего, состава галек, среди которых значительную роль играют обломки железистых кварцитов и карбонатных пород (при доминировании галек безрудных кварцитов); присутствуют также гальки амфиболитов и метаультрабазитов предположительно вулканогенного происхождения. Иными словами, парагенетический набор пород галечных обломков и их состав очень сходен (при различиях количественных соотношений) с фрунзовскими метаконгломератами. Эти сходство и различие в составе обломков могут быть объяснены разноудаленностью областей седиментации от источников сноса, сложенных близким набором пород. Если фрунзовские метаконгломераты накапливались в непосредственной близости к области разрушения, то глееватские — на гораздо большем удалении. Кроме того, между верхней частью разреза васильевской толщи и глееватской свитой имеется близкое сходство как по составу, так и по способу осаждения, что позволяет их коррелировать между собой: для обеих характерен гранулометрически контрастный парагенез тонкозернистых метапесчаников-метаалевролитов плагиоклаз-кварц-биотитовых с гранатом и «плавающих» окатанных галек безрудных кварцитов (бассейновые условия осаждения).

Васильевская толща в целом отличается от глееватской свиты наличием нижней наиболее грубообломочной базальной части разреза, сложенной наземными временно-поточными метаконгломератами, которая отсутствует в составе глееватской свиты. Возможно, её наличие как раз и объясняет «недостающий пробел» в гданцевско-глееватском разрезе Кривбасса. Как известно, между гданцевской и глееватской свитами подразумевается существенный перерыв в осадконакоплении, который зафиксирован во многих стратиграфических схемах. Хотя в разрезах этот перерыв нигде конкретно не

задокументирован (в виде каких-либо базальных горизонтов или метаморфизованных кор выветривания). Вышеизложенные соображения позволяют соотнести стратиграфическую позицию и возраст метаконгломератов Фрунзовской зоны с постгданцевским глееватским уровнем Кривбасса.

1. Вайло А.В. Железисто-кремнистые формации и железные руды Фрунзовской зоны юго-западного склона Украинского щита / Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. Киев. 1994. — 280 с.
2. Галецкий Л.С., Ярошук М.А., Деренюк Н.Е. и др. Железисто-кремнистые породы Фрунзовских магнитных аномалий Украинского щита // Геол. журн. — 1985. — Т. 45, № 5. — С. 1–11.
3. Галецкий Л. С., Ярошук М. А., Вайло А. В. и др. Метаморфизованные конгломераты Фрунзовской зоны магнитных аномалий Украинского щита // Геол. журн. — 1988. — № 2. — С. 130–133.
4. Геохронология докембрия Украины / Отв. ред. А.П. Семененко. — Киев: Наук. думка, 1965. — 262 с.
5. Гузенко Г.Ф., Скаржинская Т.А. О железистых породах гданцевской свиты кременчугского района // Геол. журн. — 1982. — Т.42. — №1. — С.43–52.
6. Кузнецов В.Л., Ярошук М.А., Вайло А.В. и др. Поисковые работы на железные руды докембрия в Южном Побужье / Кн. 1–5. — Одесса, 1987. — Геоинформ.
7. Прожогин Л.Г. Условия рудообразования в низах верхней свиты Саксаганского района Криворожского бассейна по литологическим и палеогеографическим данным. — Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. — Киев. — 1976. — 26 с.
8. Стратиграфические разрезы докембрия Украинского щита / Щербак И.П., Есипчук К.Е., Берзенин Б.З. и др. — Киев: Наук. думка, 1985. — 168 с.
9. Ярошук М. А. Железорудные формации Белоцерковско-Одесской металлогенической зоны. — Киев: Наук. думка, 1983. — 223 с.
10. Ярошук М.А., Вайло А.В. Рудоносные метасоматиты Фрунзовской зоны Украинского щита // Геол. журн., 1989. — №5. — С. 96–104.
11. Ярошук М. А., Вайло А. В., Савченко Л. Т. Генетические особенности пород железисто-кремнистой формации Фрунзовской зоны Украинского щита // Геол. журн. — 1989. — №3. — С. 105–112.

Покалюк В.В., Ярошук М.О., Вайло О.В. ФОРМАЦІЙНО-ГЕНЕТИЧНИЙ ТИП І СТРАТИГРАФІЧНА ПОЗИЦІЯ МЕТАКОНГЛОМЕРАТІВ ФРУНЗІВСЬКОЇ ЗОНИ МАГНІТНИХ АНОМАЛІЙ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА (ПІВДЕННЕ ПОБУЖЖЯ)

Розглянуто літолого-генетичні особливості докембрійських метаконгломератів і асоційованих з ними порід василівської товщі Фрунзівської зони магнітних аномалій Українського щита (Південне Побужжя). Метаконгломерати являють собою переважно потокові субаеральні утворення (пролювій-алювій тимчасових водних потоків). Стратиграфічна позиція і вік порід співвідносяться з постгданцевським глееватським рівнем Кривбасу.

Pokalyuk V.V., Yaroschuk M.A., Vailo A.V. FORMATION-GENETIC TYPE AND STRATIGRAPHICAL POSITION OF METACONGLOMERATES OF FRUNZIVSKA MAGNETIC ANOMALY ZONE OF UKRAINIAN SHIELD (THE PIVDENNYI BUG AREA)

Lithologic-genetic features of Precambrian metaconglomerates and associating rocks of Vasylyvska coarse-terrigenous series of Frunzivska magnetic anomaly zone of Ukrainian shield (the Pivdennyi Bug Area) have been studied. Metaconglomerates are predominantly flowing subarial formations (proluvium-alluvium of temporal water flows). The stratigraphical position and age of rocks are correlated with postgdantsevskiy gleevat'skiy level of Kryvbas.

В. Шестопалов, Ю. Шибецький, Л. Кузів

Інститут геологічних наук НАН України

ПЕТРОФІЗИЧНІ КРИТЕРІЇ ОЦІНКИ ПРИДАТНОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ ПОРІД ДЛЯ ГЕОЛОГІЧНОГО ЗАХОРОНЕННЯ РАВ

Об'єктом дослідження є петротипи гранітоїдів Українського щита та їх петрофізичні характеристики. Мета роботи — розробка методики оцінки придатності петротипів гранітоїдів для спорудження геологічного сховища радіоактивних відходів за їх петрофізичними характеристиками. Основним методом є аналіз і узагальнення літературних джерел стосовно підходів, що використовуються для обґрунтування довготривалої радіаційної безпеки систем геологічного захоронення радіоактивних відходів. Показано, що на основі аналізу лише петрофізичних характеристик гранітоїдів неможливо зробити обґрунтований (з позицій безпеки) вибір петротипу для спорудження геологічного сховища. Розроблено рекомендації щодо критеріїв і методології оцінки ступеню відносної придатності петротипу.

Вступ

Проблема захоронення радіоактивних відходів (РАВ) є актуальною для України. Це пов'язано з намірами подальшого використання ядерної енергії (що означає і подальше накопичення РАВ), а також з нагальними потребами у захороненні значних обсягів РАВ, які утворилися внаслідок використання ядерних технологій. Для України ця проблема вкрай загострилася після Чорнобильської катастрофи [1].

На поточний момент вважається, що єдиним технічно здійсненим варіантом захоронення найбільш небезпечних РАВ — відпрацьованого ядерного палива (ВЯП), високоактивних (ВАВ) і довгоіснуючих радіоактивних відходів (ДРВ) — який є етичним по відношенню до прийдешніх поколінь і відповідає вимогам захисту людини і довкілля, є захоронення зазначених відходів в мультибар'єрних системах захоронення — геологічних сховищах [2].

Метою роботи є визначення методології встановлення петрофізичних критеріїв оцінки придатності (і вибору) петротипів гранітоїдів для будівництва геологічного сховища радіоактивних відходів. Основою для роботи виступають загальні рекомендації і вимоги міжнародних (зокрема МАГАТЕ) і національних нормативних документів щодо виконання аналізу безпеки геологічних сховищ радіоактивних відходів, метод багатокритеріального аналізу, а також існуючі дані щодо петрофізичних та деяких інших властивостей гранітоїдів України докембрійського віку. Робота спрямована на коректне застосування петрофізичних характеристик гранітоїдних формацій при виконанні аналізу безпеки геологічного сховища радіоактивних відходів.

1. Оцінка придатності майданчика і його вибір з позицій безпеки геологічного захоронення РАВ

До складу інженерних бар'єрів геологічної системи захоронення РАВ входять: 1) форма (або матриця) відходів; 2) контейнер; 3) бентонітовий буфер; 4) матеріали-заповнювачі гірничих виробок. Природні бар'єри системи геологічного захоронення РАВ включають: 1) породи ближньої зони, що безпосередньо вміщують систему інженерних бар'єрів і зазнають впливу процесів, що відбуваються в цій системі; 2) породи дальньої зони, де відбувається міграція радіонуклідів; 3) ландшафти і біосферу, що визначають особливості перерозподілу радіонуклідів в ландшафтах і харчових ланцюжках, тобто — можливі дози для населення.

Система захоронення вважається безпечною, якщо буде доведено, що в процесі її еволюції протягом всього бажаного терміну ізоляції дози опромінення і радіологічні ризики для населення не перевищать встановлені законодавством норми. Бажаний період ізоляції ВЯП, ВАВ і ДРВ складає не менше від кількох сотень тисяч років [4]. Тому,

радіаційна безпека населення та довкілля не може бути гарантованою одними лише інженерними спорудами. Сховище РАВ необхідно розмістити в такому геологічному оточенні, яке зберігає свої ізолюючі властивості тривалий час. Одним з перспективних типів вміщуючих порід для розміщення багатобар'єрних систем геологічного захоронення РАВ є саме гранітоїдні формації [4].

Методологія вибору геологічного оточення (майданчика) для розміщення системи геологічного захоронення РАВ, що спрямована на обґрунтування і доказ безпеки системи, будується на основі системи термінів: *система захоронення, функції безпеки (ізолювальна і утримувальна), вимога, перевага, показник геологічної придатності, критерій вибору*. Їх визначення наводяться в [5, 6].

Ключовим моментом вибору майданчика є встановлення критеріїв вибору. Процедура встановлення критеріїв базується на вище означеній системі термінів. Вона є ітеративною і повторюється на кожній зі стадій процесу вибору. Процедура встановлення описана в [7].

Для того щоб використати будь-яку характеристику (в тому чисті: петрофізичну або фізико-хімічну) геологічного оточення в якості показника геологічної придатності і визначити критерій вибору майданчика за цією характеристикою необхідно:

- визначити, чи впливає зазначена характеристика на функції компонентів сховища;
- встановити вимоги до майданчика і його переваги, а також визначити, чи може використовуватися характеристика для доказу того, що вимога або перевага задовольняються;
- визначити чисельне значення характеристики, при якому буде задовольнятися вимога або перевага, тобто встановити критерії вибору для характеристики.

Останнє можна зробити в рамках виконання оцінок безпеки. Оцінки безпеки передбачають розрахунок доз опромінення або радіологічних ризиків для моделі міграції радіонуклідів із системи захоронення для певних сценаріїв її еволюції. Очевидно, що створення зазначеної моделі вимагає значних витрат часу і ресурсів і може бути зробленим на основі комплексного дослідження майданчика, розробки проекту сховища, проведення ряду натурних експериментів і дослідження природних аналогів системи захоронення.

2. Вимоги міжнародних і національних нормативних документів до характеристик геологічного середовища

Загальні вимоги до геологічного середовища, придатного для розміщення геологічного сховища РАВ, сформульовані в ряді міжнародних і національних нормативних документів [6, 8–10]. Як правило, вимоги формулюються тут в дуже загальному вигляді, що виключає їх безпосереднє використання для встановлення показників придатності або для оцінки того, чи може певна характеристика геологічного середовища бути використаною в якості зазначеного показника.

Для України важливим є досвід виконання шведської програми створення геологічного сховища. Шведські майданчики розміщуються в схожій геологічній обстановці (Балтійський щит), що дозволяє (з урахуванням певних особливостей) практично повністю скористатися відповідними розробками стосовно визначення вимог до геологічного середовища і його переваг. Відповідно до [5], вимоги до геологічного середовища, придатного для розміщення геологічного сховища, в Швеції визначаються наступним чином:

- майданчик для розміщення сховища РАВ має бути позбавленим мінеральних ресурсів, майбутній видобуток яких виправдовував би виконання гірничих робіт до глибин кілька сотень метрів;
- сховище має розташовуватися поза зонами регіональних пластичних деформацій, якщо буде доведено, що їх властивості відрізняються від властивостей вміщуючих порід;
- тунелі і індивідуальні свердловини для встановлення контейнерів з РАВ не повинні перетинатися або розміщуватися в безпосередній близькості від локальних зон тріщинуватості;

- міцність порід, геометрія зон тріщинуватості та початкове напруження гірничого масиву не повинні негативно впливати на стабільність тунелів;
- підземні води на глибині розміщення сховища не повинні містити розчиненого кисню; свідченнями відсутності кисню є негативні значення Eh, присутність заліза в стані окислення Fe^{2+} або наявність сульфідів;
- загальна солоність підземних вод не повинна перевищувати 100 г/л на глибині розміщення сховища (ця вимога є надлишковою для майданчиків Українського щита, оскільки такі значення загальної мінералізації підземних вод є характерними для глибин, що перевищують кілька кілометрів).

Додатково до перерахованих вимог виділяються також і переваги, або умови, які мають прийматися до уваги при розташуванні геологічного сховища, але не є критичними для безпеки сховища:

- сховище бажано розмістити в широко розповсюдженому типі порід, оскільки важко передбачити, яким чином різні породи використовуватимуться в майбутньому;
- бажано, щоб міцність і початкове напруження гірничого масиву попадали в діапазон середніх значень для вибраного регіону;
- бажано, щоб коефіцієнт теплового розширення порід був середнім для даного регіону, а його просторові варіації були мало градієнтними для типів порід майданчика;
- теплопровідність порід має перевищувати 2,5 Вт/(м·°К); слід уникати районів з підвищеним геотермальним градієнтом; температура порід на глибині розміщення сховища не повинна перевищувати 25° С;
- бажано, щоб коефіцієнт фільтрації основної частини гірничого масиву не перевищував 10–8 м/с, а водопровідність зон тріщинуватості не перевищувала 10–5 м²/с.; наявність зон тріщинуватості не повинна ускладнювати гірничі роботи;
- гідравлічний градієнт на глибині розміщення сховища не повинен перевищувати 1%, а швидкість фільтрації для основної частини порід масиву (для масштабу контейнера) була не вищою від 0,01 м/рік;
- поверхнева інфраструктура геологічного сховища не повинна розміщуватися на територіях з великою біологічною різноманітністю, заповідних територіях, в районах із рудним потенціалом і значними ресурсами водопостачання, а також — із значним сільськогосподарським потенціалом.

Загальні вимоги до кристалічних формацій Чорнобильської зони відчуження з урахуванням особливостей РАВ України і можливих типів конструкції геологічного сховища, а також підходи до встановлення критеріїв вибору майданчика, розглядалися нами попередньо в [7, 11].

Підсумовуючи вищевикладене, слід підкреслити, що при встановленні вимог до характеристик геологічного середовища для розміщення системи захоронення основна увага приділяється тим властивостям середовища, які описують умови мобілізації, перенесення і процеси затримки радіонуклідів, шляхи міграції радіонуклідів, рух підземних вод. Значна увага приділяється також механічним і тепловим властивостям середовища, які визначають стабільність масиву порід в часі. Важливою вимогою є також відсутність мінеральних ресурсів, що має мінімізувати ризики ненавмисного порушення людиною системи бар'єрів сховища в майбутньому.

3. Аналіз потенційного зв'язку характеристик порід та їх здатності щодо забезпечення безпеки геологічного сховища

3.1. Вихідні дані і використаний підхід

В роботі [12], яка присвячена комплексному петрофізичному аналізу гранітоїдів Українського щита, основним об'єктом дослідження виступає петротип. Петротип — це геологічно однорідне утворення, яке формувалося в певних фізико-хімічних і термодинамічних умовах і характеризується схожим складом, структурно-текстурними

особливостями і фізичними параметрами. Стосовно гранітоїдних утворень петротип може відповідати провідному фаціальному різновиду порід, а іноді — і масиву порід.

Петротипи виділяються за: мінералогічним складом; хімічним складом; структурними і текстурними характеристиками; тектонічними і геодинамічними характеристиками масивів.

В зазначеній роботі на великому аналітичному матеріалі виконано також петрофізичну класифікацію гранітоїдів України за щільнісними, ємнісними, пружними, магнітними, термічними і радіоактивними характеристиками.

Постає питання — наскільки ефективно дані про петрофізичні характеристики гранітоїдів, а також інші характеристики, за якими в [12] виділяються петротипи, можуть бути використаними для визначення показників геологічної придатності, тобто для оцінки придатності даного петротипу для розміщення геологічного сховища? В свою чергу відповідь на зазначене питання передбачає і відповіді на наступні питання. Чи впливає петрофізична (або інша) характеристика петротипу на функції безпеки компонентів сховища? Наскільки великий ступінь впливу конкретної характеристики на безпеку сховища? Відповіді на ці питання є важливими для оцінки петротипів гранітоїдів з точки зору придатності для будівництва геологічного сховища.

Ключем для відповіді на зазначені питання є аналіз процесів, що є важливими для безпеки сховища і відбуваються в компонентах системи захоронення, а також характеристик компонентів системи, які впливають на перебіг цих процесів.

Вивчення петрофізичних характеристик вміщуючих порід (петротипів) є однією із обов'язкових складових дослідження майданчиків для вибору місця розташування геологічного сховища [13–15]. Головним чином, петрофізичні характеристики порід використовуються для інтерпретації геофізичних даних з метою попереднього виділення різних типів порід. Як правило, це такі характеристики, як магнітна сприйнятність, залишкова намагніченість, електричний опір, щільність, швидкості розповсюдження поздовжніх і поперечних хвиль.

Лише деякі з петрофізичних характеристик використовуються як показники геологічної придатності [5], тобто можуть використовуватися для безпосередньої оцінки відповідності петротипу вимогам безпеки. Тому далі використовуватимуться два різновиди критеріїв:

критерій вибору — якісна характеристика (геологічна, гідрогеологічна, тощо) або чисельне значення показника геологічної придатності, за яким на стадії вибору майданчика приймається рішення про відповідність території, що розглядається, певним вимогам або перевагам;

критерій оцінки — чисельне значення характеристики (геологічної, гідрогеологічної, петрофізичної тощо) геологічного середовища, яка не є показником геологічної придатності, але може опосередковано впливати на функції безпеки компонентів системи геологічного захоронення і використовується для ранжювання геологічних умов за відносною їх здатністю забезпечити безпеку геологічного сховища.

3.2. Геологічні характеристики петротипу

Мінералогічний і хімічний склад петротипу, його структурні і текстурні характеристики. Значимість петротипу для розміщення геологічного сховища визначається головним чином його термічними і механічними характеристиками (теплопровідність, міцність при стисканні, пластичність, і т.і.). Зазначені властивості визначають особливості процесу спорудження сховища і ступінь його термомеханічного впливу на ізолюючі властивості вміщуючих порід, тобто — природних бар'єрів системи захоронення. Непряму інформацію про міцність порід можуть дати їх структурно-текстурні характеристики, мінеральний склад, метаморфічні зміни або вивітрілість.

Відмінності в міцності, структурі і геологічній історії порід визначають і відмінності в характерних системах їх тріщинуватості. В загальному випадку, границі між типами порід є потенціальними зонами послаблення міцності, оскільки різні механічні властивості петротипів визначають їх різну здатність до пружних деформацій. З точки зору безпеки геологічного сховища, а також з позицій зниження невизначеностей оцінок безпеки

переваги при виборі майданчика мають віддаватися таким, які складені мінімальною кількістю петротипів.

Мінералогічний склад петротипу впливає на гідрохімічний склад підземних вод. Кисень із поверхневих вод, які фільтруються через породи, витрачається на окислення мінералів. Мінеральний склад порід за рахунок протікання буферних реакцій контролює також рН, Eh і інші хімічні параметри підземних вод, наприклад — вміст карбонатів. Однак, вимоги і переваги відносяться не до мінералогічного складу вміщуючих порід, а саме до гідрохімічних показників підземних вод.

Певні петротипи можуть бути перспективними у відношенні їх потенціальної рудоносності, а також — і як джерело облицювальних матеріалів. Майбутнє видобування мінеральних ресурсів може призвести до ненавмисного руйнування системи захоронення. Тому відсутність потенціальних мінеральних ресурсів в межах петротипу є важливою вимогою. Окрім цього, перевагою є широке розповсюдження петротипу в межах потенціально придатного району.

Підсумовуючи вищевикладене, можна сказати наступне:

- розповсюдження петротипів з певними характеристиками в межах майданчика є важливим показником придатності майданчика;
- показником придатності петротипу є його потенціал як можливого джерела мінеральних ресурсів;
- в якості показників придатності або непридатності петротипу виступають не характеристики, за якими виконується їх геологічна класифікація (мінералогічний і хімічний склад, структурні і текстурні характеристики), а їх механічні, термічні і фільтраційні характеристики;
- критеріями вибору петротипу є: відсутність в його просторових межах потенційних мінеральних ресурсів; широке розповсюдження і «пересічність» петротипу.

Тектонічні і геодинамічні характеристики масивів. Кристалічні породи Українського щита впродовж мільйонів років переживали складну історію метаморфічних змін, викликаних перемінними впливами температур і тисків. Еволюція порід була складною і мала регіональні особливості. Це привело до формування зон пластичних і крихких деформацій. Зони деформацій мають суттєві відмінні механічні і гідравлічні властивості порівняно із вміщуючими їх породами.

Якщо температура і тиск були достатньо значними — формувалися зони пластичних деформацій. Такі зони (лінійні і площинні) характеризуються наявністю розсланцювання порід, формуванням складок, жильного комплексу, мілонітів. Цей тип деформацій приводить до зростання гетерогенності порід і формування ослаблених зон. В свою чергу, при зменшенні навантажень (пов'язаних, наприклад, з гірничими роботами під час спорудження сховища) в ослаблених зонах можуть сформуватися зони тріщинуватості, що суттєво знизить бар'єрні властивості середовища.

Отже, наявність зон пластичних деформацій є показником геологічної непридатності. Критерієм вибору майданчика є відсутність зон пластичних деформацій порід з відмінними від вміщуючих порід механічними і гідравлічними властивостями.

Зони крихких деформацій (тріщинуватості) визначаються як зони деформацій, які супроводжуються формуванням механічних тріщин. Такі зони формуються в умовах менших температур і тисків порівняно із зонами пластичних деформацій. В загальному випадку ці зони характеризуються низькою міцністю і підвищеною проникністю порівняно з вміщуючими породами.

Регіональні і основні локальні зони крихких деформацій часто формуються по зонах пластичних деформацій. Вони характеризуються проявами значної сланцюватості з великою кількістю тріщин, часто спостерігаються зони подрібнення порід і ділянки формування вторинних глинистих мінералів. З точки зору наслідків для механічної стабільності сховища значні майбутні механічні деформації більш вірогідні саме в таких зонах порівняно із другорядними локальними зонами тріщинуватості. Регіональні і основні локальні зони характеризуються також підвищеною проникністю, хоча часто і індивідуальні тріщини є водовміщуючими структурами.

Інформація про зони крихких деформацій є важливим показником геологічної придатності. Критерії вибору, пов'язані з наявністю зон крихких деформацій, можуть бути сформульовані наступним чином:

- *геометрія розташування регіональних і основних локальних зон крихких деформацій на майданчику або масиві, складеному певним петротипом, має дозволити розмістити на цьому майданчику сховище певної площі і уникнути при цьому поділу сховища на значну кількість окремих секцій;*
- *геометрія розташування зон тріщинуватості має дозволити розмістити окремі секції сховища на відстані не менше, як 100 м від регіональних, і не менше, як кілька десятків метрів — від основних локальних зон крихких деформацій [5].*

3.3. Петрофізичні характеристики

Щільнісні характеристики. Загальна густина порід і їх мінеральна густина не впливають на функції безпеки компонентів системи геологічного захоронення, а отже — не можуть використовуватися як показники геологічної придатності [5].

Пружні характеристики. Швидкості розповсюдження поздовжніх і поперечних сейсмічних хвиль в породах важко безпосередньо використати для однозначної оцінки впливу порід на функції безпеки компонентів системи геологічного захоронення. Зазначені параметри залежать від багатьох характеристик порід (механічні характеристики, пористість, тріщинуватість), важливих для оцінки такого впливу. В загальному випадку породи з підвищеними значеннями швидкості розповсюдження поздовжніх і поперечних хвиль можуть бути відносно більш придатними для розміщення геологічного сховища. *Таким чином, за пружними характеристиками може бути встановлений критерій оцінки петротипу, значимість якого є невисокою з огляду на комплексний зв'язок зазначених характеристик з функціями безпеки.*

Магнітні характеристики. Магнітна сприйнятність і залишкова намагніченість порід безпосередньо не впливають на функції безпеки компонентів системи геологічного захоронення. Дані по зазначеним характеристикам використовуються для інтерпретації матеріалів магнітної зйомки. Однак, як було зазначено в [12], магнітні характеристики можуть опосередковано характеризувати ступінь окисленості заліза в петротипі. В загальному випадку можна очікувати, що підземні води, які асоціюють з більш «магнітними» породами, будуть характеризуватися більш від'ємними значеннями Eh, а отже більш «магнітні» петротипи будуть відносно більш придатними для розміщення геологічного сховища. *Отже, за магнітними характеристиками може бути встановленим критерій оцінки петротипу, значимість якого є невисокою з огляду на опосередкований зв'язок цих характеристик з функціями безпеки сховища.*

Ємнісні характеристики. Відкрита пористість впливає на міграцію елементів, які не сорбуються — наприклад: Cl і I. Радіонукліди ^{36}Cl і ^{129}I мають великі періоди напіврозпаду, присутні в помітних кількостях в радіоактивних відходах і саме цьому можуть давати помітний внесок в дози опромінення населення після закриття геологічного сховища. Відкрита пористість є менш значимим параметром для затримки більшої частини радіонуклідів (уран і трансуранові нукліди), що вивільняються з порушеного контейнера, з огляду на їх високу здатність до сорбції. Це означає, що міграція таких радіонуклідів буде суттєво сповільнюватися при їх сорбції і визначатися їх здатністю до дифузії.

З огляду на здатність бентонітового буфера до набухання, завдяки чому тріщини прилеглих порід будуть заліковуватися після зволоження бентоніту, більш важливим параметром, що вплине на функції сховища, є апертура тріщин, яка має бути меншою певної критичної величини. Відсутність критичних тріщин забезпечується активним вибором відповідного місця розташування свердловин для розміщення контейнерів. Тому специфічна вимога до пористості вміщуючих порід не встановлюється. *Загальна пористість не є показником геологічної придатності, а отже до цього показника не встановлюється критерій вибору. Однак, відкрита пористість може використовуватися як критерій оцінки, оскільки зрозуміло, що більш низькі її значення сприятимуть зменшенню потоку підземних вод через переріз сховища.*

Термічні характеристики. Формування теплових полів у вміщуючих породах визначається їх теплоємністю і теплопровідністю, а термомеханічні зміни — коефіцієнтами теплового розширення породоутворюючих мінералів. Термічні властивості порід впливають на ізолюючу функцію системи захоронення. І з точки зору забезпечення безпеки, і з точки зору оптимізації обсягів гірничих робіт підземний простір сховища має бути мінімізованим. Можливості такої мінімізації залежать від термічних характеристик порід, тобто від того, наскільки добре породи сприяють розсіюванню тепла від контейнерів з РАВ. З іншої сторони, досвід прив'язки підземних споруд сховища до місцевих особливостей розташування регіональних і головних локальних зон крихких деформацій показує, що саме розташування зазначених зон, а не термічні характеристики порід, є фактором, який обмежує можливість мінімізації простору сховища. Тому, по відношенню до теплопровідності порід встановлюється не вимога, а перевага.

Таким чином, з однієї сторони, термічні характеристики петротипу є показником геологічної придатності, тобто до цих характеристик можуть встановлюватися критерії вибору. З іншої ж сторони, зменшення негативних теплових явищ в системі захоронення досягається за рахунок вибору щільності розміщення контейнерів, тобто в процесі проектування, отже такий критерій не буде визначальним.

Наприклад, відповідно до [5], критерієм вибору може бути значення теплопровідності порід (λ), що перевищує $2,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{К})$. Додатковим критерієм може бути також низьке значення коефіцієнта теплової неоднорідності (β) порід.

Радіоактивні характеристики. Підвищений вміст в петротипі урану і торію можуть вимагати облаштування у сховищі ефективної системи вентиляції для зниження концентрації радону до припустимих рівнів. Тому загальна радіоактивність може бути показником геологічної придатності петротипу. Однак, цей показник має використовуватися для обґрунтування вимог щодо дотримання експлуатаційної безпеки персоналу сховища. Він не важливий з точки зору обґрунтування довготривалої безпеки сховища. Таким чином, критерієм оцінки придатності петротипу може бути низький вміст урану і торію, однак значимість цього критерію є низькою.

4. Методика оцінки придатності петротипів

Як вже було показано, більшість з петрофізичних характеристик можуть використовуватися лише для ранжиювання петротипів за відносною їх здатністю до забезпечення безпеки геологічного сховища. Окрім цього, слід наголосити, що для доказу відповідності петротипу (геологічного середовища) вимогам безпеки використовується більш широкий список характеристик порід і середовища, де провідну роль відіграють фільтраційні, гідрохімічні і механічні параметри (див. розділ 2). Це означає, що петротип, який отримує найбільш високий ранг за обмеженим набором параметрів (в основному — за петрофізичними), може виявитися нездатним задовольнити всі вимоги безпеки, а, отже — і непридатним для розміщення геологічного сховища. Можлива і зворотня ситуація, коли петротип навіть найнижчого рангу виявиться придатним для створення сховища. Так чи інакше, для остаточного доведення відповідності петротипу вимогам безпеки, необхідно виконати аналіз безпеки всієї системи захоронення.

В таблиці наводяться рекомендації щодо встановлення критеріїв оцінки петротипу гранітоїдів за петрофізичними (і деякими іншими) характеристиками. При цьому враховується ступінь і характер впливу характеристики на функції безпеки компонентів системи геологічного захоронення (розділ 3). Характеристики в таблиці розташовано в порядку зменшення ступеню їх впливу на безпеку сховища.

Таблиця. Встановлення критеріїв вибору і оцінки петротипу

Назва характеристики*	Метод встановлення критерію	Орієнтовні категорії критерію**	Тип критерію	Значимість критерію**
Потенційна цінність петротипу, як джерела ресурсів	Експертний, за певними правилами	0 — петротип використовується вже зараз для видобування сировини; 1 — петротип має ознаки потенційної цінності; 2 — петротип не має ознак потенційної цінності.	Критерій вибору	Дуже висока
Розповсюдженість зон крихких і пластичних деформацій	Експертний, за певними правилами	0 — широка розповсюдженість зон; 1 — середня розповсюдженість зон; 2 — рідка проявленість зон	Критерій вибору	Дуже висока
Розповсюдженість петротипу	Експертний, за певними правилами	0 — рідко проявлений, або характерний розмір площі окремих тіл менше 5 км ² ; 1 — середня розповсюдженість, або характерний розмір площі окремих тіл від 5 до 10 км ² ; 2 — широка розповсюдженість, або характерний розмір площі окремих тіл більше від 10 км ² .	Критерій вибору	Висока
Теплопровідність (λ)	За діапазоном значення величини, визначеному за літературними даними	0 — якщо λ менше 2,5 Вт/(м·°К); 1 — якщо λ становить від 2,5 до 3,2 Вт/(м·°К); 2 — якщо λ більше 3,2 Вт/(м·°К).	Критерій вибору	Висока
Коефіцієнт теплової неоднорідності (β)	За діапазоном значення величини, визначеному за результатами статистичного аналізу	0 — якщо β більше від $\beta_{\text{середнє}} + \sigma$; 1 — якщо β в діапазоні $\beta_{\text{середнє}} \pm \sigma$; 2 — якщо β менше від $\beta_{\text{середнє}} - \sigma$.	Критерій оцінки	Висока
Пористість (ϵ)	За діапазоном значення величини, визначеному за результатами статистичного аналізу	0 — якщо ϵ більше від $\epsilon_{\text{середнє}} + \sigma$; 1 — якщо ϵ в діапазоні $\epsilon_{\text{середнє}} \pm \sigma$; 2 — якщо ϵ менше від $\epsilon_{\text{середнє}} - \sigma$.	Критерій оцінки	Середня
Швидкість позовжніх хвиль (V_p)	За діапазоном значення величини, визначеному за результатами статистичного аналізу	0 — якщо V_p менше від $V_{p \text{ середнє}} - \sigma$; 1 — якщо V_p в діапазоні $V_{p \text{ середнє}} \pm \sigma$; 2 — якщо V_p більше від $V_{p \text{ середнє}} + \sigma$.	Критерій оцінки	Середня
Швидкість поперечних хвиль (V_s)	За діапазоном значення величини, визначеному за результатами статистичного аналізу	0 — якщо V_s менше від $V_{s \text{ середнє}} - \sigma$; 1 — якщо V_s в діапазоні $V_{s \text{ середнє}} \pm \sigma$; 2 — якщо V_s більше від $V_{s \text{ середнє}} + \sigma$.	Критерій оцінки	Середня
Вміст урану (C_U)	За діапазоном значення величини, визначеному за результатами статистичного аналізу	0 — якщо C_U більше від $C_{U \text{ середнє}} + \sigma$; 1 — якщо C_U в діапазоні $C_{U \text{ середнє}} \pm \sigma$; 2 — якщо C_U менше від $C_{U \text{ середнє}} - \sigma$.	Критерій оцінки	Низька
Магнітна сприйнятність (χ)	За діапазоном значення величини, визначеному за результатами статистичного аналізу	0 — якщо χ менше від $\chi_{\text{середнє}} - \sigma$; 1 — якщо χ в діапазоні $\chi_{\text{середнє}} \pm \sigma$; 2 — якщо χ більше від $\chi_{\text{середнє}} + \sigma$.	Критерій оцінки	Низька
Вміст торію (C_{Th})	За діапазоном значення величини, визначеному за результатами статистичного аналізу	0 — якщо C_{Th} більше від $C_{Th \text{ середнє}} + \sigma$; 1 — якщо C_{Th} в діапазоні $C_{Th \text{ середнє}} \pm \sigma$; 2 — якщо C_{Th} менше від $C_{Th \text{ середнє}} - \sigma$.	Критерій оцінки	Низька

Примітки:

* — перелік характеристик петротипу не є вичерпним; ** — правила визначення категорії критерію і його значимості є попередніми і можуть підлягати уточненню.

Далі наводиться методологія оцінки ступеню придатності петротипу для спорудження геологічного сховища. Власне, вона базується на методі багатокритеріального аналізу різнорідних даних, що часто застосовується для прийняття рішень в процесі вибору майданчика (див. наприклад, [16]). Методологія носить експертний характер і є суб'єктивною. Можливе її застосування дозволяє максимально повно використати великий масив вже існуючих даних по петрофізичним характеристикам петротипів. Основне її призначення — отримати список петротипів, ранжированих за відносною здатністю петротипу забезпечити довготривалу безпеку системи геологічного захоронення. Високий ранг петротипу не означає доказу того, що він здатний забезпечити вимоги безпеки, але є першочерговим «кандидатом» для подальшого визначення. Практичне здійснення оцінки ступеню придатності петротипу включає наступні кроки.

Визначення діапазону чисельних значень характеристики (X_i) для категорій критерію (K_{x_i}). Якщо значення категорії попередньо не визначено, виконується статистичний аналіз сукупності всіх можливих значень характеристики для визначення її середнього значення (\bar{X}) і стандартного відхилення (σ_x) з метою визначення категорії критерію. Приклад попереднього визначення категорій критерію подано в таблиці для характеристик «теплопровідність» та «розповсюдження петротипу».

Визначення значень категорій критерію (K_{x_i}). Для кожної з характеристик петротипу, відповідно до значень \bar{X} і σ_x , встановлюється значення категорії (K_{x_i}). Значення K_{x_i} може дорівнювати: 0, 1 або 2 (див. таблицю).

Обчислення рангу петротипу. Для кожного з оцінюваних петротипів його ранг визначається за формулою:

$$РАНГ_{петротипу} = \sum_{i=1}^n k_x K_{x_i}, \text{ де}$$

k_x — коефіцієнт, який приймає значення 4, 2, 1 і 0,5, якщо значимість критерію є «дуже високою», «високою», «середньою» або «низькою», відповідно;

K_{x_i} — категорія критерію, що приймає значення 0, 1 або 2, залежно від того, до якого діапазону належить значення характеристики X_i .

Правила встановлення значень категорій критеріїв та коефіцієнтів їх значимості підбрано таким чином, що петротип з максимальним чисельним значенням рангу буде відносно найбільш придатним для спорудження геологічного сховища РАВ.

Наприкінці відмітимо, що запропонована методологія оцінки ступеню придатності петротипу для спорудження геологічного сховища була використана (в дещо спрощеному і модифікованому вигляді) для оцінки гранітоїдів Волинського мегаблоку Українського щита [17].

Висновки

Вибір геологічного середовища, представленого певним петротипом, для розміщення геологічної системи захоронення радіоактивних відходів здійснюється відповідно до попередньо встановлених вимог, виконання яких гарантує довготривалу безпеку геологічного сховища. Вимоги встановлюються до тих характеристик вміщуючих порід, які впливають на функції безпеки компонентів геологічної системи захоронення радіоактивних відходів. Основна увага приділяється тим властивостям середовища, які описують умови мобілізації, перенесення і процеси затримки радіонуклідів, шляхи міграції радіонуклідів, рух підземних вод. Значна увага приділяється також механічним і тепловим властивостям середовища, які визначають стабільність масиву порід в часі.

Оцінки безпеки передбачають розрахунок доз опромінення або радіологічних ризиків для моделі міграції радіонуклідів із системи захоронення для певних сценаріїв її еволюції. Створення зазначеної моделі вимагає значних витрат часу і ресурсів і може бути зроблене на основі комплексного дослідження майданчика, розробки проекту сховища, проведення ряду натурних експериментів і дослідження природних аналогів системи захоронення.

Більшість із петрофізичних характеристик можуть використовуватися лише для ранжиювання петротипів за відносною їх здатністю до забезпечення безпеки геологічного сховища. Для доказу відповідності петротипу (геологічного середовища) вимогам безпеки використовується більш широкий список характеристик порід і середовища.

Запропонована методологія (і критерії) оцінки ступеню придатності петротипу для спорудження геологічного сховища застосовується для прийняття рішень в процесі вибору майданчика. Вона носить експертний характер. Її застосування дозволяє максимально повно використати вже отримані дані стосовно петрофізичних характеристик петротипів. Основне її призначення — отримати список петротипів, ранжированих за відносною здатністю забезпечити довготривалу безпеку системи геологічного захоронення. Високий ранг петротипу не є доказом того, що він здатний забезпечити вимоги безпеки, але є першочерговим «кандидатом» для подальшого визначення.

1. 20 років Чорнобильської катастрофи: Національна доповідь України. — Київ : Атіка, 2006. — 224 с.
2. The Environmental and Ethical Basis of Geological Disposal of Long-Lived Radioactive Wastes. — OECD, Paris, 1995.
3. TR 99-06: Deep repository for spent nuclear fuel. SR 97 — post-closure safety. — SKB, Stockholm, Sweden, 1999.
4. TRS No.413. Scientific and Technological Basis for the Geological Disposal of Radioactive Waste. — IAEA, Vienna, 2003.
5. TR-00-12. J. Andersson et al. What requirements does the KBS-3 repository make on the host rock? Geoscientific suitability indicators and criteria for siting and site evaluation. — SKB, Stockholm, Sweden, 2000.
6. Вимоги до вибору майданчика для розміщення сховища для захоронення радіоактивних відходів. — Наказ Державного комітету ядерного регулювання України 14.11.2008 № 188.
7. Шестопапов В.М., Шибецкий Ю.А. Требования к площадке и критерии выбора площадки для размещения геологического хранилища радиоактивных отходов. — Международная конференция «Двадцать лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее», Киев, Украина, 24–26 апр. 2006 г.: Сб. докл. — К.: «ХОЛТЕХ», 2006. — с. 518–523.
8. SAFETY SERIES No 111-G-4.1. Siting of Geological Disposal Facilities A Safety Guide. — IAEA, Vienna, 1994.
9. TECDOC-991. Experience in selection and characterization of sites for geological disposal of radioactive waste. — IAEA, Vienna, 1997.
10. Загальні положення забезпечення безпеки захоронення радіоактивних відходів у геологічних сховищах, наказ Державного комітету ядерного регулювання України № 81 від 29.05.2007.
11. Изоляция радиоактивных отходов в недрах Украины (проблемы и возможные решения) / Монография под ред. В.М. Шестопапова. — Киев : НАН Украины, НИЦ РПИ, 2006. — 398 с.
12. М.И. Толстой, А.В. Чекунов, И.Б. Шербаков и др. Петрофизика гранитоидов Украинского щита. — Киев: Наукова думка, 1987. — 240 с.
13. TR-00-20: Geoscientific programme for investigation and evaluation of sites for the deep repository. — SKB, Stockholm, Sweden, 2000.
14. TR 01-29: Site investigations. Investigation methods and general execution programme — SKB, Stockholm, Sweden, 2001.
15. POSIVA 2000-15: The site selection process for a spent fuel repository in Finland — Summary report. — POSIVA OY, Finland, 2000.
16. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине: проект TACIS U4.03/04/ под общей редакцией В.М.Шестопапова. — Киев : Изд. «ПРОМИНЬ», 2008. — Т.1. — 500 с.
17. Л. Кузів, В. Шестопапов, М. Толстой, Ю. Шибецкий. Петрофізична оцінка кристалічних порід при виборі геологічного середовища для захоронення РАВ (на прикладі гранітоїдів Волинського мегаблоку). — Екологія довкілля та безпека життєдіяльності (в друці).

Шестопапов В.М., Шибецкий Ю.А., Кузів Л.И. ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПРИГОДНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД ДЛЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАО

Объектом исследований являются петротипы гранитоидов Украинского щита и их петрофизические свойства. Цель работы — разработка методики оценки пригодности петротипов гранитоидов для сооружения геологического хранилища радиоактивных отходов по их петрофизическим характеристикам. Основным методом служит анализ и обобщение литературных источников относительно подходов, которые используются для обоснования длительной радиационной безопасности систем геологического захоронения РАО. Показано, что на основе анализа только петрофизических характеристик гранитоидов нельзя сделать обоснованный (с позиции безопасности) выбор петротипа для сооружения геологического

хранилища. Разработаны рекомендации относительно критериев и методологии оценки степени относительной пригодности петротипа.

Shestopalov V, Shybetskyi I, Kuziv L PETROPHYSICAL CRITERIA OF CRYSTALLINE ROCKS SUITABILITY ASSESSMENT AT RADIOACTIVE WASTE GEOLOGICAL DISPOSAL

The main subject of inquiry are Ukrainian Shield granitic petrotypes and their petrophysical properties. The aim of investigation is the development of a methodology for petrotypes suitability assessment for radioactive waste geological disposal. The main methods are analysis and synthesis of approaches concerning of geological repository long-term safety justifying. It was shown that sound conclusion about selection of petrotype for safe disposal can not be made solely on the base of petrophysical properties. Recommendation about criteria and methodology of petrotypes relative suitability estimation have been developed.

Скворцов В.В., Олександрова Н.В.

Інститут геохімії навколишнього середовища

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КИЇВСЬКОГО ЯРУСУ В ЗОНІ ВІДЧУЖЕННЯ З МЕТОЮ ПОШУКУ ДІЛЯНКИ ДОКЕМБРІЙСЬКОГО ФУНДАМЕНТУ ДЛЯ ЗАХОРОНЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

Закономірності будови київського ярусу (середній еоцен) на території зони відчуження досліджено у зв'язку з пошуком тектонічно стабільної ділянки для захоронення довгоіснуючих радіоактивних відходів у докембрійських утвореннях. Різноманітність умов формування київського ярусу характеризувано п'ятьма основними типами розрізів. Суттєво різні тенденції зміни літофаціальних умов протягом київського віку в різних частинах території встановлено шляхом аналізу мінливості просторового розподілу літотипів у послідовності латеральних зрізів товщі, які відповідають різним моментам геологічного часу. За особливостями будови київського ярусу, що зумовлені геотектонічними чинниками, територія поділяється на три райони - північно-західний, північно-східний та південний. Тектонічно найбільш стабільним уявляється південний район; в ньому має бути зосереджено першочергові роботи з пошуку ділянки для захоронення довгоіснуючих радіоактивних відходів.

Вступ

Чорнобильська зона відчуження і зона безумовного (обов'язкового) відселення (далі спрощено — зона відчуження) (рис. 1) практично без альтернативи розглядається як територія, у межах якої має бути створено геологічне сховище для захоронення високоактивних та інших довгоіснуючих радіоактивних відходів. Найбільш прийнятними для спорудження геологічного сховища у межах зони відчуження вважаються утворення докембрійського фундаменту. Існуючі уявлення щодо геологічної будови цієї території ґрунтуються на даних геолого-зйомочних робіт масштабу 1:200000 і 1:50000, проведених близько 50 років тому, та на пізніших результатах інтерпретації геофізичних та аерокосмогеологічних даних. Глибина залягання поверхні фундаменту в межах зони відчуження змінюється від 150 м на південному заході до 3000 м і глибше на сході території, отже тектонічна структура фундаменту доступна для досліджень практично лише непрямыми геофізичними та аерокосмогеологічними методами. Між запропонованими в різні роки тектонічними схемами докембрійського фундаменту цієї території [1–4] існують істотні розбіжності внаслідок застосування різних методичних засобів обробки даних і суб'єктивних підходів до інтерпретації результатів.

Згідно законодавства України, відповідно до принципів МАГАТЕ, «довгоіснуючі радіоактивні відходи підлягають захороненню... у стабільних геологічних формаціях...» [5]. Отже вибір ділянки для геологічного сховища це, перш за все, визначення певного геологічного утворення (геологічного тіла — частини геологічного простору) як достатньо стабільного в контексті безпеки сховища. Поняття стабільності у відношенні до геологічних об'єктів і процесів не має термінологічного визначення [6] — хоча б тому, що насправді цілком стабільних геологічних об'єктів не існує. Це поняття вживається майже завжди поряд із геотектонічними і спорідненими з ними поняттями. Принципово важливо, що в даному контексті стабільність геологічних утворень має означати сталість не лише тектонічних, а й загалом усіх властивостей геологічного простору, суттєвих для безпеки сховища — гідрогеологічних, геохімічних тощо, але саме геотектонічній стабільності, безумовно, належить визначальна роль. Не претендуючи на досконалість формулювання, визначимо геотектонічну стабільність геологічного утворення як відсутність у нього істотних зрушень відносно суміжних частин геологічного простору при збереженні його внутрішньої тектонічної цілісності протягом досить тривалого геологічного часу.

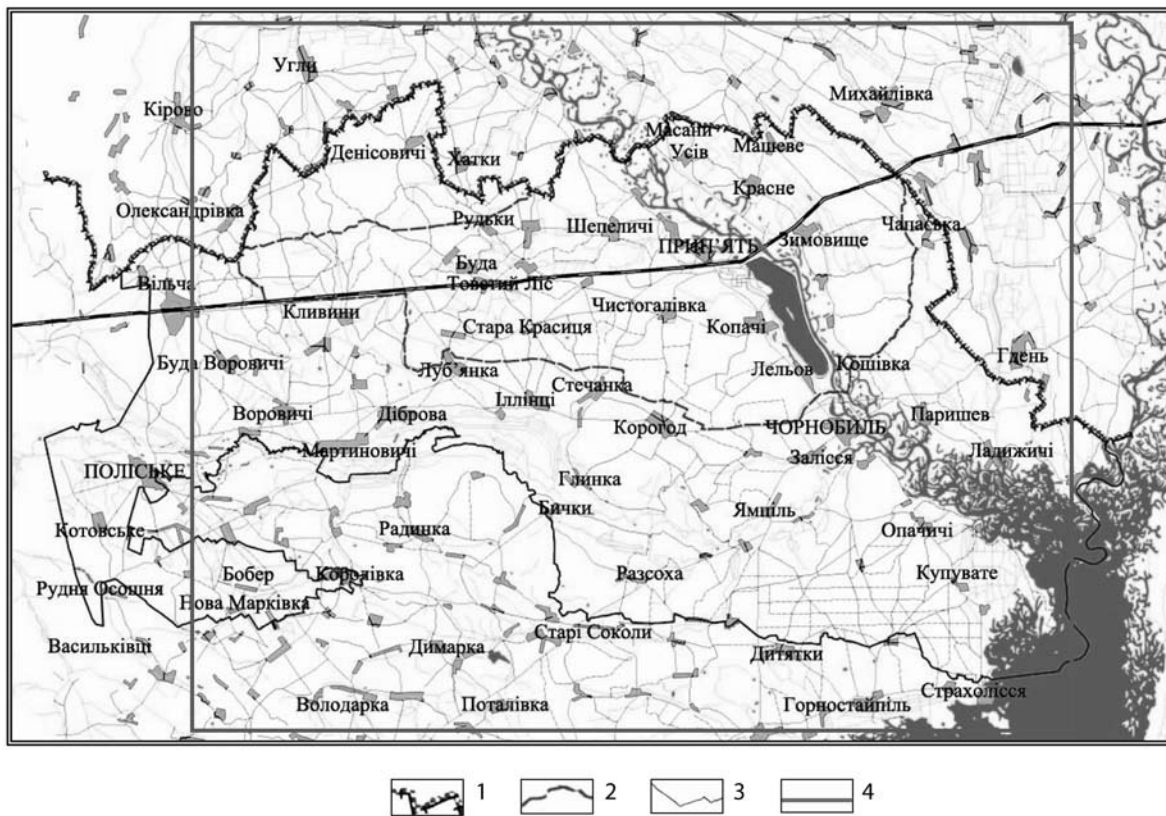


Рис. 1. Зона відчуження і зона безумовного (обов'язкового) відселення. 1 — державний кордон, 2 — границя „10-км зони”, 3 — границя зони відчуження, 4 — границя території дослідження

В силу загальної зумовленості формування осадових товщ глибинними геодинамічними процесами, певні тенденції еволюції тектонічної структури фундаменту може бути виявлено шляхом аналізу літологічної неоднорідності фанерозойських формацій. Можна вважати (за принципом актуалізму) що диференційованість території за характером геотектонічних рухів, що мали місце в минулому, може бути екстрапольовано на сучасне й майбутнє, принаймні, на період до зняття сховища з регулюючого контролю (тривалістю порядку сотень тисяч років).

Дана стаття містить результати дослідження будови київського ярусу палеоцену в зоні відчуження з метою вивчення геотектонічної неоднорідності та виявлення найбільш стабільних частин докембрійського фундаменту як перспективних стосовно пошуку ділянки для захоронення довгоіснуючих радіоактивних відходів. Київський ярус обрано предметом дослідження з таких мотивів: він має суцільне розповсюдження в зоні відчуження; на переважній території він не перетерпів суттєвого розмиву (там, де присутній харківський ярус), йому притаманна значна фаціальна мінливість; завдяки своєрідному літологічному складу він досить надійно ідентифікується у процесі геологічної зйомки.

Територія, в межах якої проведено дослідження (далі територія), включає майже всю зону відчуження, а також прилеглі до неї з півдня ділянки зони гарантованого добровільного відселення. Основою роботи є аналіз даних державної геологічної зйомки листів М-35-ХІІ (Бухарев В.П. та ін.) і М-36-VII (Шунько В.І. та ін.), проведеної у 1963 р. Київський ярус та інші стратиграфічні одиниці палеоцену розглядаються в тих об'ємах, що були прийняті на час державної геологічної зйомки.

Основні риси геологічної будови території

У регіонально-геологічному відношенні зона відчуження розташована на північно-східному схилі Українського щита, що переходить у південну бортову зону Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ). За існуючими уявленнями [7], найдревніші

архейські утворення — гнейси ранньоархейської дністровсько-бузької та пізньоархейської росинсько-тікичської серій найбільш розповсюджені у східній частині території, де вони залягають серед плагіомігматитів і плагіогранітів пізньоархейського дніпропетровського комплексу та гранітоїдів ранньопротерозойського бердичівського комплексу. В західній частині території у будові фундаменту беруть участь переважно ранньопротерозойські утворення — гранітоїди осницького комплексу та мігматити кіровоградсько-житомирського комплексу, пізньопротерозойські гранітоїди типу рапаківі коростенського комплексу, а також кварцито-пісковики й пірофілітові сланці та вулканіти пізньопротерозойської овруцької серії (рис. 2).

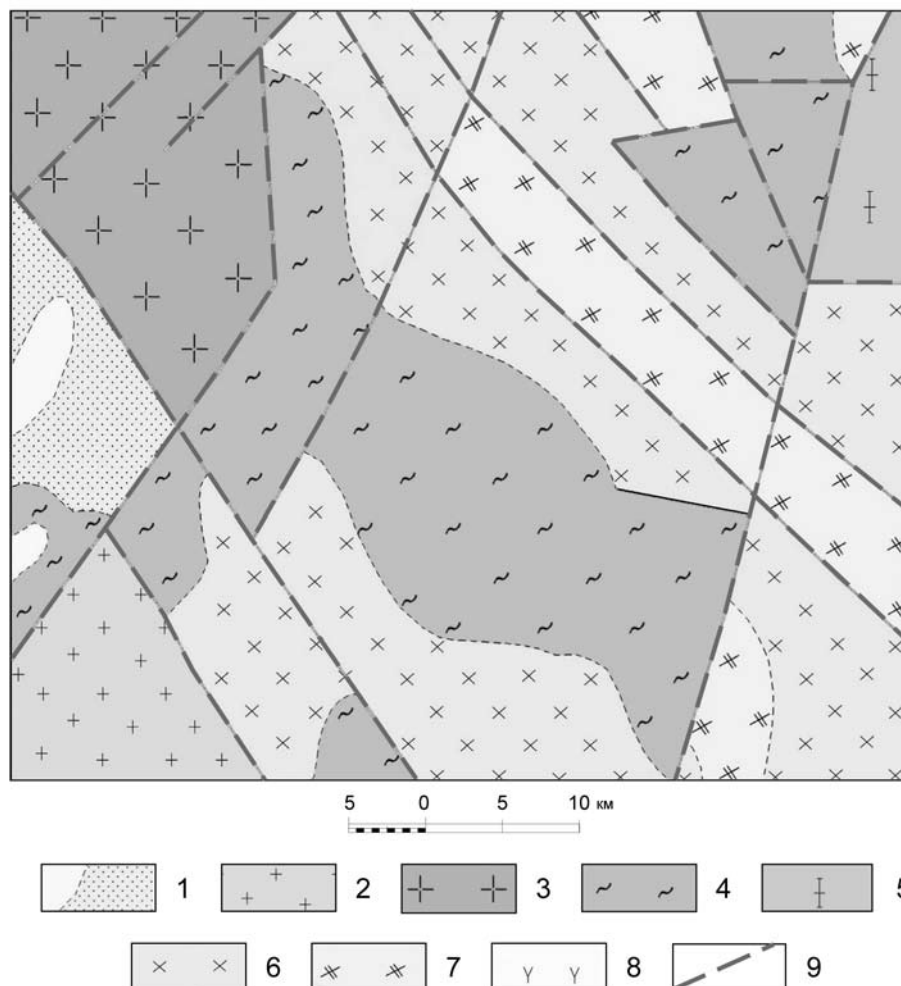


Рисунок 2. Схематична геологічна мапа докембрійського фундаменту території досліджень [2]. 1 — кварцити та вулканічні породи овруцької серії (PR_2), 2 — граніти рапаківі коростенського комплексу (PR_1), 3 — гранітоїди осницького комплексу (PR_1), 4 — мігматити кіровоградсько-житомирського комплексу (PR_1), 5 — гранітоїди бердичівського комплексу (PR_1), 6 — мігматити та граніти дніпропетровського комплексу (AR_2), 7 — амфіболові гнейси росинсько-тікичської серії (AR_2), 8 — гнейси дністровсько-бузької серії (AR_1) 9 — зони розламів

Розламно-блокова структура докембрійського фундаменту загалом підпорядковується чотирьом регіонально проявленим системам розламів — субмеридіональній, субширотній; північно-східній та північно-західній (остання відіграє провідну роль у формуванні структури південного борту ДДЗ)*.

* Системи розламів, що виділяються за геофізичними та аерокосмогеологічними даними, ідентифікуються під різними назвами, в залежності від прихильності дослідників до тієї або іншої регіональної тектонічної схеми УЩ.

Найдавнішими фанерозойськими осадовими утвореннями, які залягають на докембрійському фундаменті, є піщано-глинисті відклади пермської та тріасової систем, що розповсюджені переважно у східній частині території. Юрська система представлена глинами та алевритами батського ярусу потужністю 60–90 м, вапнистими глинами, алевритами, мергелями келовейського ярусу потужністю до 130 м та вапняками, мергелями, зкременілими алевритами оксфордського ярусу потужністю 30–50 м. Крейдова система представлена гравелітами, пісковиками, глауконітовими пісками й мергелями сенонського ярусу потужністю 30–35 м. та одноманітною нерозчленованою сенон-туронською товщею білої крейди й мергелів потужністю 30–50 м, а на окремих ділянках і більше.

У складі палеогенової системи на час проведення державної геологічної зйомки виділялися канівський, бучацький, київський та харківський яруси. Канівський та бучацький яруси — єдина товща нерівномірно-зернистих пісків із прошарками глин, бурого вугілля та фосфоритових конкрецій загальною потужністю 35–55 м. Київський ярус — мергелі, глини, алеврити та піски загальною потужністю до 46 м. Харківський ярус — глауконітові піски, алеврити, глини потужністю до 5 м. Неогенові відклади розповсюджені на вододілах і представлені дрібнозернистими каоліновими пісками полтавської світи потужністю 5–15 м та одноманітною товщею строкатих (сарматських) та червоно-бурих (скіфських) глин, загальна потужність якої дуже невтримана і коливається від 2–3 до 24 м. Четвертинні відклади представлені алювіальним, флювіогляціальним, еоловим та елювіальним комплексами.

Закономірності будови київського ярусу

Київський ярус поширений на всій території. Потужність його, зафіксована свердловинами в межах території, становить від 0 (у розрізі однієї з свердловин) до 46 м. Товща київського ярусу частково була піддана розмиву, найбільше у східній, частково в центральній частинах території, де на це вказує відсутність утворень харківського ярусу в розрізах палеогену. За результатами реконструкції покрівлі київського ярусу, яку здійснено шляхом інтерполяції та екстраполяції геологічних перетинів, потужність товщі на момент завершення її відкладання становила від 13 до 46 м. (рис. 3). Найменшою потужністю київського ярусу є в центральній та південно-західній частинах території. Значне збільшення потужності має місце не лише у східному і північно-східному напрямках (що взагалі характерно для осадових утворень даної території), а й на північ.

Київський ярус є відкладами мілкого (внутрішнього) морського шельфу [8], яким притаманна літологічна різноманітність. У межах даної території київський ярус представлений не лише характерним „київським мергелем”, а й такими породами, часто вапнистими, як глини, алеврити, піски та пісковики. Очевидно, що в умовах мілкого шельфу процес формування товщі був досить чутливим до геотектонічних рухів. Це є причиною значної вертикальної та латеральної літологічної мінливості товщі.

Різнманіття розрізів київського ярусу зводиться до 5 типів за наявністю та співвідношенням у колонці тих чи інших літотипів (рис. 4). Розповсюдження кожного типу розрізів має певні закономірності (Рис. 5). Привертає увагу, насамперед, розповсюдження розрізів типу I, які складені лише мергелями (підтип I.1), або глинами (підтип I.2), на всій північно-східній частині території (сучасна заплава р. Прип'ять).

Найчастіше у межах території зустрічаються розрізи типу II, якому, на відміну від типу I, притаманна наявність пісків у низах товщі (як правило, не більше 15% загальної потужності). Розрізи цього типу суттєво превалюють над іншими у південній частині території.

Розрізи типу III відрізняються від розрізів типу II лише наявністю алевритів у верхній частині (до 25% потужності товщі). Розрізи цього типу виявляються на декількох ділянках на периферії суцільної області поширення розрізів типу II, що підкреслює їхню подібність.

У тип IV об'єднано розрізи, нижня частина яких складена мергелями або глинами, а верхня — алевритами та/або пісками (пісковиками) у вельми різних співвідношеннях — як за потужністю, так і за стратиграфічною послідовністю. Розрізи, в яких верхня частина

складена тільки алевритами (підтип IV.1) явно тяжіють до областей розповсюдження типів II та III. Розрізи, верхня частина яких складена пісками або пісковиками, з присутністю або відсутністю алевритів (підтип IV.2), представлені окремою областю в північно-західній частині території.

Розрізи типу V являють собою суцільну товщу пісків, причому ділянки поширення розрізів типів IV і V сусідять між собою, що вказує на їхню літофаціальну спорідненість.

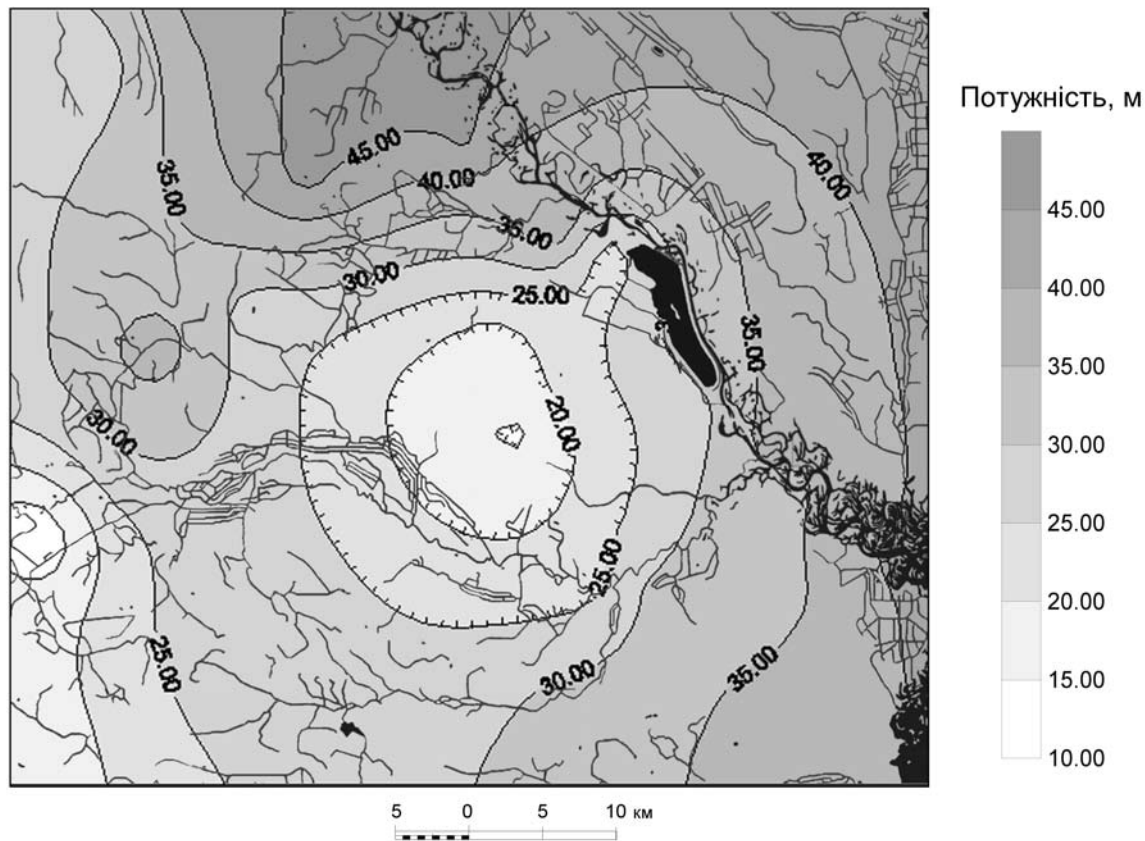


Рисунок 3. Карта потужностей київського ярусу

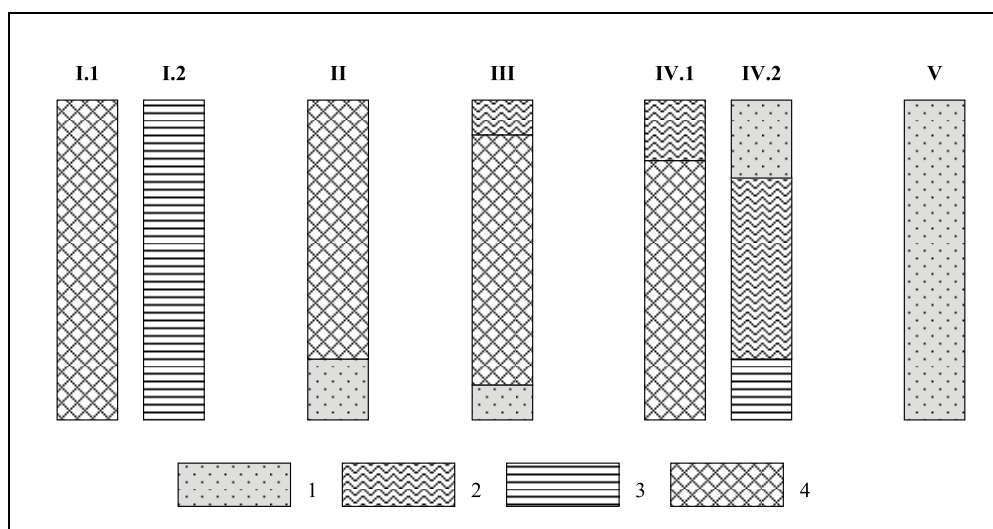


Рисунок 4. Типи розрізів київського ярусу. 1 – пісок, 2 – алеврит, 3 – глина, 4 – мергель

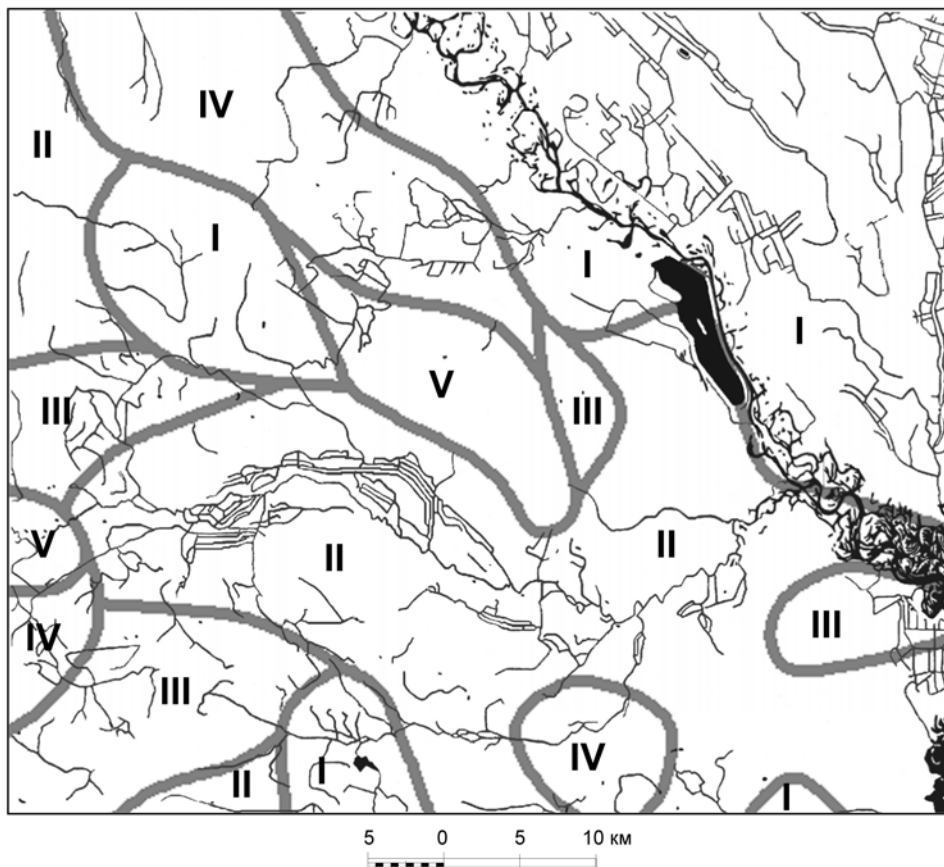


Рисунок 5. Схема розповсюдження типів розрізів київського ярусу

Викладене свідчить, що формування київського ярусу відбувалося, загалом, у досить складних умовах, що мали суттєві відмінності у різних частинах території й зазнавали певних змін у часі. Для виявлення закономірностей літологічної мінливості київського ярусу в динаміці його відкладання здійснено картографування просторового розподілу літотипів на різних часових зрізах товщі — умовних поверхнях, що відповідають певним моментам геологічного часу, який вимірюється у долях потужності товщі. Це є правомірним за таких двох припущень: 1) відкладання товщі, незалежно від літофаціальних умов, відбувалося повсюдно з рівномірною швидкістю; 2) тривалість накопичення товщі була однаковою на всій території — як момент початку седиментації, так і момент її завершення повсюдно наставали одночасно.

Перше припущення здається неправомірним, оскільки різним літофаціям, теоретично, властиві різні швидкості відкладання. Проте, спеціально проведеним статистичним аналізом не виявлено значимої залежності потужності порід від їхньої приналежності до певних літотипів. Щодо ж другого припущення, то для визначення моментів початку і закінчення формування товщі у різних частинах території просто немає конкретних підстав. Все це дозволяє, вимірюючи час відкладання товщі у долях її потужності та ставлячи таким чином розрізи у відповідність один одному, розглядати поверхню рівних часток потужності розрізів товщі як латеральну, що відповідає певному моменту геологічного часу.

Аналіз мінливості просторового розподілу літотипів у часовій послідовності латеральних зрізів київського ярусу (рис. 6–8)* свідчить про такі закономірності. З самого початку київського віку три частини території — північно-східна (сучасна заплава Прип'яті), північно-західна (між рр. Прип'ять та Ілля) і південна (вузьке лівобережжя Тетерева)

* Проаналізовано послідовність 100 часових латеральних зрізів розподілу літотипів з інтервалом 1% потужності товщі.

являли собою суцільні області седиментації мергелів (переважно) та глин (на північному заході). Широка серединна частина території (обидва прибережжя р. Вуж) на той час була суцільною областю седиментації пісків (рис. 6 а).

Розвиток початкової ситуації полягав у поширенні південної області седиментації мергелів на північ за рахунок скорочення серединної області відкладання пісків (рис. 6 б). Ця тенденція зберігалася й далі, але разом з тим, серединна область відкладання пісків також зміщувалася на північ за рахунок скорочення північно-західної області глинистої седиментації. Одночасно на крайньому північному заході (верхня течія р. Ілля) розширювалася така ж область відкладання пісків, і обидві вони, разом із розташованою між ними ділянкою відкладання алевритів, на середину київського віку склали суцільну піщано-алеєвритову область між рр. Прип'ять та Ілля (рис. 7).

Дана ситуація протягом довгого часу не зазнавала суттєвих змін; на переважній території відкладалися мергелі, а в північно-західній області піщано-алеєвритової седиментації алеєврити поступово стали переважати. В останню чверть київського віку в південно-західній та, місцями, у південній частині території мергелі поступово змінилися на алеєврити, чим і завершилося формування товщі (рис. 8).

Обговорення і висновки

За особливостями будови київського ярусу, які можна пов'язувати з геотектонічними явищами у докембрійському фундаменті, територія досить явно поділяється на такі три райони — північно-західний, північно-східний та південний.

Північно-західний район — це сучасне міжріччя Прип'яті і Вужа у межах території дослідження. За будовою київського ярусу ця частина території дуже неоднорідна; усі виділені типи розрізів приблизно однаково тут представлені невеликими областями. Слід відзначити, що саме на північному заході території поширені розрізи підтипу IV.2 (рис. 4, 5), які складені переважно алеєвритами та/або пісковиками, а нижні горизонти — до 25% потужності, глинами. До цієї ж частини території належать усі відомі розрізи типу V, складені майже виключно пісками. Мінливість потужності товщі на цій частині території також має складний характер і широкий розмах коливань — від 26 до 46 м, на невеликих відстанях і в різних напрямках (рис. 3). Зазначені особливості дозволяють припускати, що у північно-західній частині території протягом майже всього київського віку відкладання товщі відбувалося в умовах геотектонічної нестабільності, вірогідно, пов'язаної з розвитком південного схилу Прип'ятського прогину.

Північно-східний район — це сучасна заплава р. Прип'ять у межах території дослідження. Приналежність усіх відомих розрізів київського ярусу у цій частині території до типу I (рис. 4, 5) свідчить про те, що з самого початку київського віку тут на доволі великому просторі склалися одноманітні літофаціальні умови. Принаймні, у розрізі товщі відсутні ознаки геотектонічної нестабільності, на що можна було очікувати з огляду на те, що ця частина території розташована у південній прибортовій зоні розламів ДДЗ. Втім, північно-східний район взагалі не розглядається як перспективний щодо вибору місця для захоронення радіоактивних відходів.

Південний район — це сучасне міжріччя Тетерева і Вужа в межах території дослідження. Розрізам київського ярусу тут властива відносно проста будова — вони належать, в основному, до типу II, а на периферії — до типу III, зрідка до інших (рис. 4, 5). Спільною ознакою типів II і III є наявність пісків у низах розрізу, що можна інтерпретувати як прояв трансгресивної фази формування товщі, яку потім змінила основна фаза з відкладанням мергелів. Примітною особливістю є фронтальний характер — з півдня на північ, часових змін піщаних відкладів на мергелі (рис. 6, 7), що можна розглядати як прояв субширотного структурного плану в процесі відкладання товщі. Потужність ярусу в даній частині території монотонно змінюється від мінімальної на заході до максимальної на сході (рис. 3). Все це сприймається як свідчення того, що формування товщі у південній частині території відбувалось у відносно спокійних геотектонічних умовах.

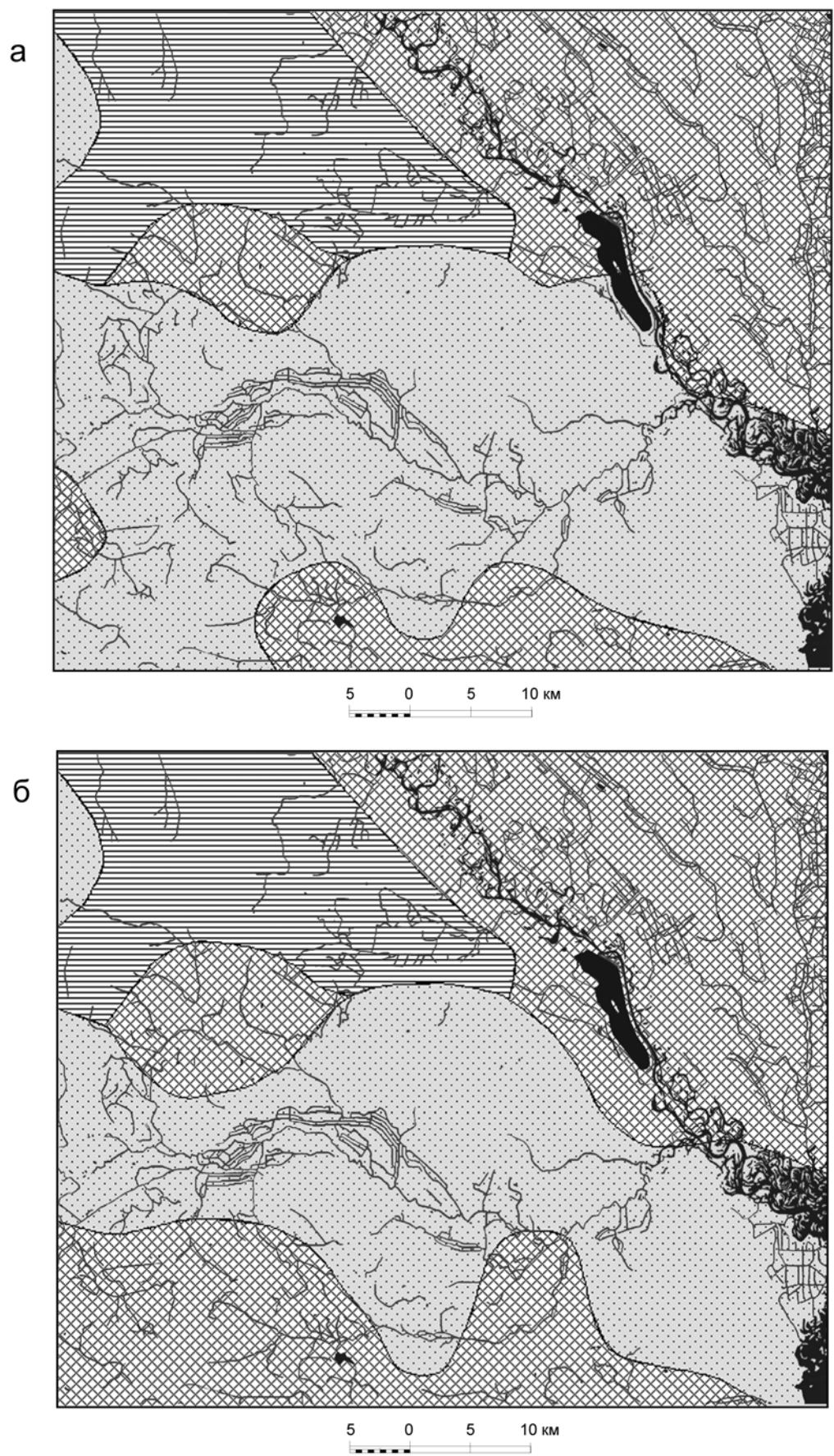
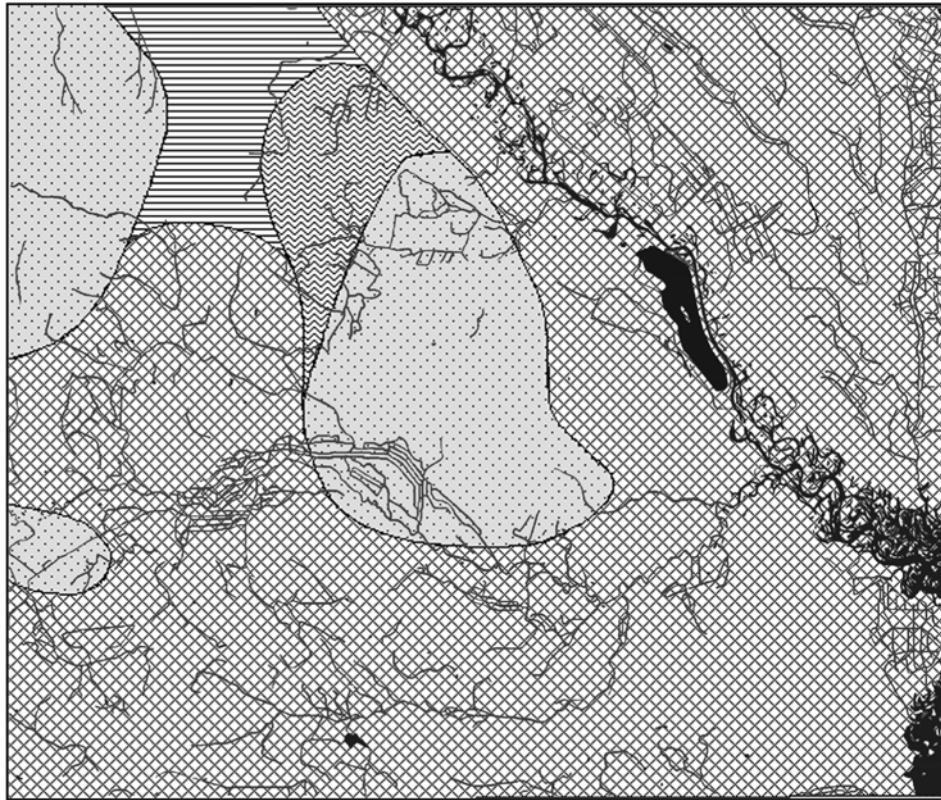


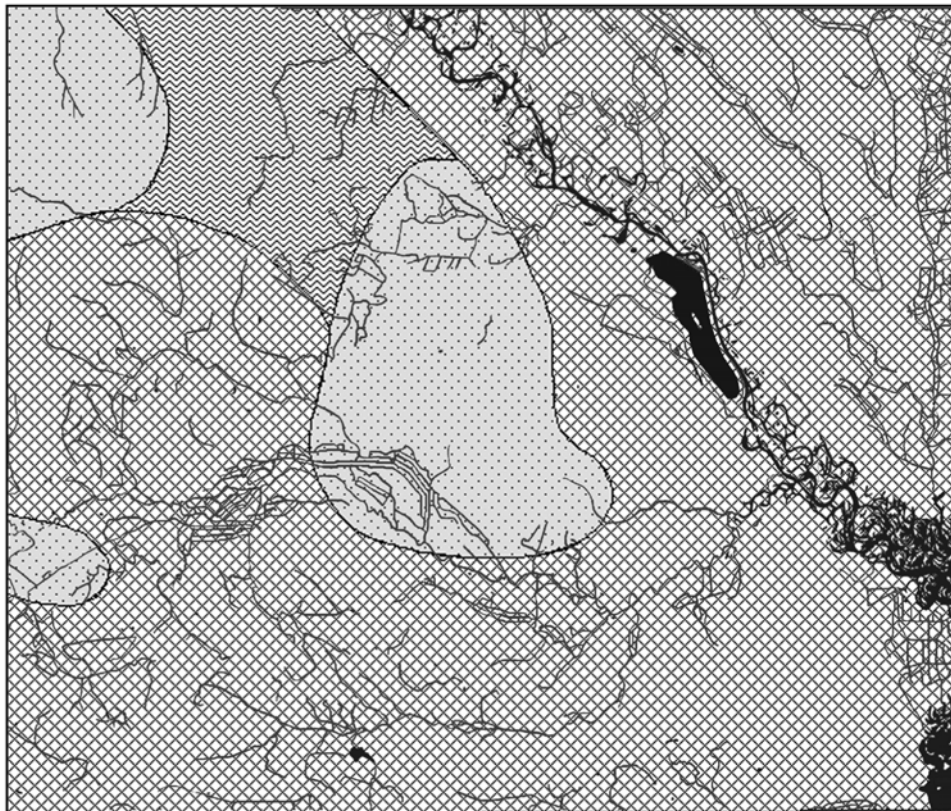
Рисунок 6. Просторовий розподіл літотипів на початку київського віку. *а* — поверхня відкладів 1% потужності, *б* — поверхня відкладів 5% потужності. Умовні позначення — див. рис. 4

а



5 0 5 10 км

б



5 0 5 10 км

Рисунок 7. Просторовий розподіл літотипів у середині кийвського віку. *а* — поверхня відкладів 20% потужності, *б* — поверхня відкладів 50% потужності. Умовні позначення — див. рис. 4

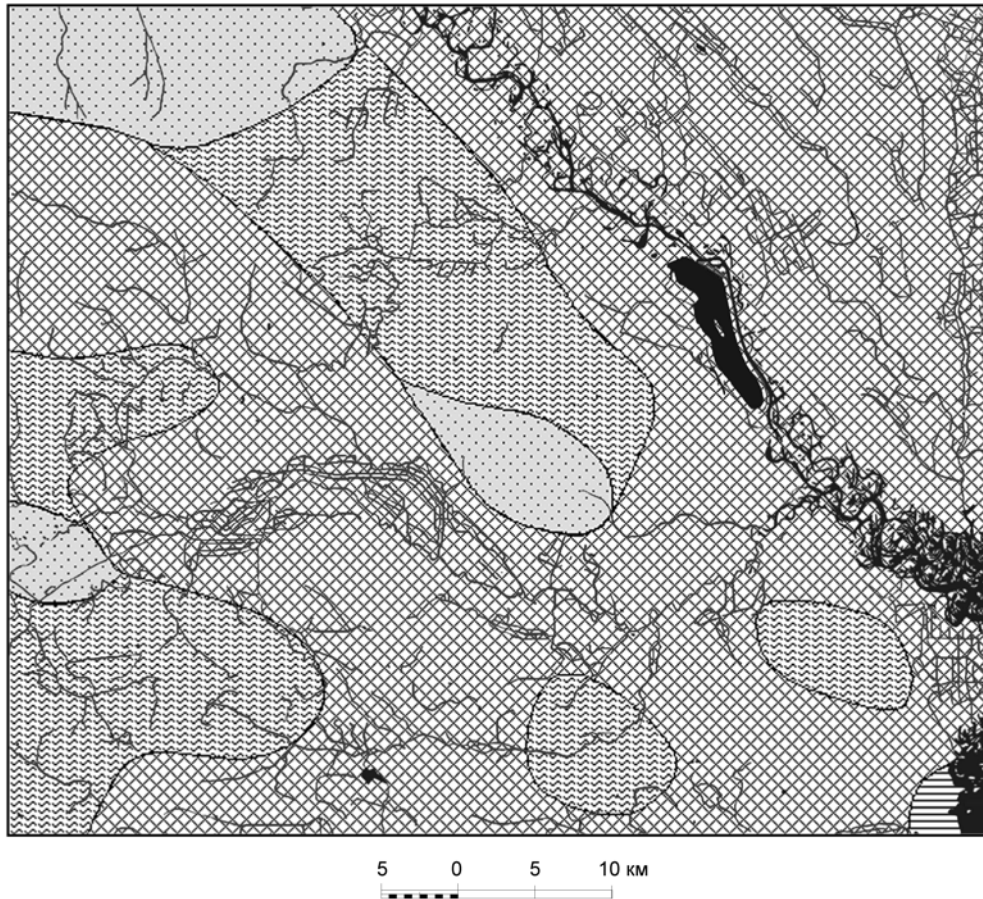


Рисунок 8. Просторовий розподіл літотипів наприкінці кївського віку (покрівля товщі). Умовні позначення — див. рис. 4

Таким чином, південний район — міжріччя рр. Тетерів і Вуж, за результатами дослідження будови кївського ярусу, найбільш задовольняє вимогам геотектонічної стабільності геологічних утворень у контексті вибору місця для захоронення довгоіснуючих радіоактивних відходів.

Було б неправомірним у даній статті вдаватися до узагальнень щодо структури докембрійського фундаменту території. Проте відзначимо, що північно-східний район, безперечно, відособлюється від решти території елементами північно-західної регіональної зони розламів, яка є тектонічною границею південного борту ДДЗ. Що ж до границі між північно-західним і південним районами, то вона, очевидно, визначається тими ж елементами тектонічної структури фундаменту, яким підпорядкована й будова сучасної долини р. Вуж.

- 1 Науменко В.В., Сенін Е.В., Чекалов А.Г., Проскуряков А.Г., Скаржинський В.И., Николаенко Б.А., Бухарев В.П., Степанов В.А. Оценка сейсмической активности района Чернобыльской атомной электростанции. — Чернобыль, изд-во НПО «Припять», ИГФМ АН УССР, 1990. — 79 с.
- 2 Бухарев В.П., Степанов В.А., Семенюк М.П., Скворцов В.В., Скаржинський О.В. Еколого-геологічне Районування Чорнобильської зони відчуження. Збірник наукових праць / ДНЦ РНС. — Київ, 2001. — Вип. 2. — с. 304–309.
- 3 Азімов О.Т., Руденко Ю.Ф., Ходоровський А.Я., Ліщенко Л.П., Сахацький О.І. Застосування матеріалів дистанційних зйомок при виявленні ділянок, сприятливих для захоронення РАВ у зоні відчуження. Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища. — Київ, 2001. — Вип. ¾ — с. 292 — 301.
- 4 Изоляция радиоактивных отходов в недрах Украины (проблемы и возможные решения) — Отв. ред. В.М. Шестопапов. / Научно-инженерный центр радиогидрогеологических полигонных исследований. — Киев, 2006. — 398 с.
- 5 Закон України «Про поводження з радіоактивними відходами».

- 6 Скворцов Д.В. О неопределенностях понятийной базы в отрасли обращения с радиоактивными отходами. Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища. — Київ, 20001. — Вип. 1. — с. 200–207.
- 7 Геологическая карта кристаллического основания Украинского щита. Масштаб 1:500000. — Главный редактор Н.П. Щербак. — Министерство геологии УССР. — Киев, 1983.
- 8 Середній еоцен (київська свита та її вікові аналоги) // Атлас Геологія і корисні копалини України. Масштаб 1:5 000 000. — Київ, 2001. — с. 90–91.

Скворцов В.В., Александрова Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КИЕВСКОГО ЯРУСА В ЗОНЕ ОТЧУЖДЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОИСКА УЧАСТКА ДОКЕМБРИЙСКОГО ФУНДАМЕНТА ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.

Закономерности строения киевского яруса (средний эоцен) на территории черновыльской зоны отчуждения исследованы в связи с поиском тектонически стабильного участка для захоронения долгосуществующих радиоактивных отходов в докембрийских образованиях. Разнообразие условий формирования киевского яруса характеризуется пятью основными типами разрезов. Существенно разные тенденции эволюции литофациальных условий на протяжении киевского века в разных частях территории установлены путем анализа изменчивости пространственного распределения литотипов в последовательности временных срезов толщи, которые соответствуют разным моментам геологического времени. По особенностям строения киевского яруса, которые обусловлены геотектоническими факторами, территория разделяется на три района — северо-западный, северо-восточный и южный. Тектонически наиболее стабильным представляется южный район; в нем должны быть сосредоточены первоочередные работы с целью поиска участка для захоронения долгосуществующих радиоактивных отходов.

Skvortsov V.V. Olexandrova N.B. INVESTIGATION OF KYIV STAGE STRUCTURE WITHIN THE EXCLUSION ZONE AIMED AT THE PLOT PROSPECTING FOR RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL ON THE PRE-CAMBRIAN BASEMENT

The regularities of Kyiv stage structure (Middle Eocene) on the territory of Chornobyl Exclusion zone are investigated in connection with tectonically stable site prospecting for long-lived radioactive waste disposal in Pre-Cambrian formations. The diversity of Kyiv stage formation conditions is characterized by five main types of column. Significantly different tendencies for changes of litho-facial conditions over the course of Kyiv age in the different parts of territory are recognized through analysis on variation of litho-type spatial distribution in the sequence of lateral strata cut-offs, which correspond to various moments of geological time. By the features of Kyiv stage structure, which depend upon the geotectonic factors, the territory is classified into the three regions north-western, north-eastern and southern regions. Tectonically, the southern region might be the most stable among them. The first-turn works must be concentrated here for the site prospecting aimed at long-lived radioactive waste disposal.

О.В. Пушкаръов, В.М. Приймаченко

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України

ОЦІНКА КІНЕТИКИ ІЗОТОПНО-ОБМІННИХ РЕАКЦІЙ В ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛАХ

На основі результатів довготривалих експериментів встановлено, що часова залежність ізотопно-обмінних реакцій між вихідною НТО та матричною водою каолініту, монтморилоніту та палигорскіту адекватно, з достовірністю $R=0,97-0,99$ описується біекспоненційними рівняннями виду $A_t = A(1 - e^{-k_1 t}) + B(1 - e^{-k_2 t})$. Розраховано значення коефіцієнта ізотопного обміну для структурних ОН-позицій каолініту, монтморилоніту та палигорскіту. Показано, що в каолініті, де значно більше структурних ОН-груп, ніж в монтморилоніті та палигорскіті, але утруднений доступ ОТ-гідроксилів вільної тритієвої води до реакційних місць у структурі мінералу, ізотопний $OT \rightarrow OH$ обмін між вільною НТО та матрицею мінералу відбувається в значно менших об'ємах. З урахуванням радіоактивного розпаду тритію обчислено час вірогідного досягнення пікових концентрацій тритію в матричних ОН-позиціях каолініту, монтморилоніту та палигорскіту, а також час вірогідного розпаду поглинутого тритію до рівня $10-20$ Бк/дм³ після їх вз'язування з вихідною тритієвою водою з питомою активністю тритію 1 МБк/дм³.

Вступ

Відповідно до структурних особливостей глинистих мінералів тритій може накопичуватися в них в молекулярній формі НТО в адсорбційних плівках, поровому та міжшаровому просторі або в каналних структурах та в матричній воді у вигляді структурних ОН-груп. Остання форма, що утворюється в результаті ізотопного обміну між НТО вільно мігруючої води і мінеральною матрицею, є найбільш енергетично міцно зв'язаною в глинистих мінералах і найбільш цікавою в сенсі довготривалого утримання тритію в геологічному середовищі. Подібні ізотопно-обмінні реакції залежать від різноманітних факторів, і тому їх прояв та інтенсивність в опосередкованому вигляді можна оцінити шляхом визначення часової залежності ступеня і повноти їх реалізації у відповідних мінеральних структурах.

Методи

Збагачена тритієм вода ($^1\text{H}^3\text{HO}$, або НТО) утворюється внаслідок розбавлення води, де ізотоп водню представлений виключно тритієм $^3\text{H}_2\text{O}$ (T_2O), за реакцією (1):



Наявність та кількість в такому розчині тритієвих молекулярних форм залежить від питомої активності води, утворюючи ряд: H_2O , $\text{H}_2\text{O} > \text{НТО}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{НТО}$, $\text{НТО} > \text{H}_2\text{O}$, НТО , $\text{НТО} < \text{T}_2\text{O}$, $\text{T}_2\text{O} > \text{НТО}$, T_2O . Слід відзначити, що в розчині суміш $\text{H}_2\text{O} + \text{НТО} + \text{T}_2\text{O}$ існувати не може, тому, як правило, в інфільтраційних потоках тритієвої води в наявності є суміш $\text{H}_2\text{O} \gg \gg \text{НТО}$. Як відзначають Samodurov et al. [1], за нормальних термодинамічних умов ($t = 25^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$) та $\text{pH} = 7$ водного середовища і відповідно до питомої активності в ньому тритію ізотопи водню розподіляються за формами знаходження наступним чином (табл. 1):

Таблиця. 1. Кількості молекул та іонів в 1 мл НТО з питомою активністю 1 Бк/мл

H_2O	НТО	H^+	OH^-	T^+	OT^-
$3,35 \cdot 10^{22}$	$5,62 \cdot 10^8$	$6,02 \cdot 10^{16}$	$6,02 \cdot 10^{16}$	$5,61 \cdot 10^2$	$5,61 \cdot 10^2$
99,997%	$1,67 \cdot 10^{-12}\%$	$1,798 \cdot 10^{-4}\%$	$1,798 \cdot 10^{-4}\%$	$1,67 \cdot 10^{-18}\%$	$1,67 \cdot 10^{-18}\%$

Тритій — протієві обмінні реакції матимуть місце в системі вода (W) — мінерал (M), коли:



В закритих системах спрямованість та ефективність таких реакцій оцінюється коефіцієнтом обміну ізотопів a [2]:

$$a = ([MT]/[MH]) / ([WT]/[WH]), \quad (3)$$

де [T] і [H] — атомні концентрації тритію та протію.

При цьому сумарна кількість атомів ізотопів в обох фазах є константою. Також константами є сумарні концентрації атомів ізотопів в окремих фазах, тобто:

$$[WH] + [WT] = a; [MH] + [MT] = b. \quad (4)$$

Частки атомів тритію у воді (a) та в мінералі (b):

$$S_a = [WT]/a; S_b = [MT]/b, \quad (5)$$

або $[MT] = bS_b$, $[MH] = b(1-S_b)$, $[WT] = aS_a$, $[WH] = a(1-S_a)$,

$$a = S_b(1-S_a) / S_a(1-S_b). \quad (6)$$

Якщо на початку реакції тритій знаходиться лише у WT,

$$aS_{a,0} = bS_b + aS_a = bS_{b,\infty} + aS_{a,\infty}. \quad (7)$$

Ступінь наближення реакції ізотопного обміну до рівноважного стану визначається часткою обміну F

$$F = (S_b - S_{b,0}) / (S_{b,\infty} - S_{b,0}), \quad (8)$$

де: S_b — мольна доля концентрації ізотопу, що визначається як відношення $[MT]/([MH]+[MT])$, $S_{b,0}$ на початку реакції практично дорівнює 0, $S_{b,\infty}$ — відповідає рівноважному стану.

Величиною F може бути визначена глибина проходження обміну [2]. Якщо в початковий момент ($S_{b,0} \approx 0$) увесь тритій системи знаходиться в НТО, ступінь обміну дорівнює відношенню концентрації тритію в мінералі в момент часу t до його концентрації при досягненні рівноваги:

$$F_t = S_b / S_{b,\infty}. \quad (9)$$

Оскільки розрахована концентрація атомів тритію є похідною від визначеної питомої активності тритію у відповідній субстанції (вихідній тритієвій воді або в мінералі), в подальших дослідженнях F_t трансформовано в параметр P_t , який визначається як частка питомої активності тритію вихідної НТО, накопиченої у відповідній структурній позиції мінералу за час t :

$$P_{i,t} = A_{i,t} / A_{НТО}, \quad (10)$$

де: $A_{i,t}$ — питома активність тритію в i -тій водній фракції, що видалена з певної структурної позиції мінералу, $A_{НТО}$ — питома активність тритію у вихідній НТО.

Реальні процеси ізотопно-водневого обміну, що ведуть до збільшення чи зменшення концентрації тритію в мінеральному середовищі, показано на прикладі типових глинистих мінералів із структурним типами 1:1, 2:1 та стрічково-каналного типу (табл. 2).

Таблиця 2. Характеристика тестових глинистих мінералів [3, 4]

Мінерал	Каолініт (1:1)	Монтморилоніт (2:1)	Палигорскіт
Родовище	Глухівське	Черкаське	Черкаське
Структурна формула	$(K_{0,005}Na_{0,005}Ca_{0,05})(Mg_{0,05}Fe^{3+}_{0,08}Al_{3,87})[(Si_{3,99}Al_{0,01})O_{10}](OH)_8$	$(Ca_{0,12}Na_{0,03}K_{0,03})_{0,18}(Al_{1,39}Mg_{0,13}Fe^{3+}_{0,44})_{1,96}[(Si_{3,88}Al_{0,12})_{4,0}O_{10}](OH)_2 \cdot 2H_2O$	$(Al_{1,49}Fe^{3+}_{0,83}Mg_{1,54})[(Si_{7,43}Al_{0,58})_{8,0}O_{20}](OH)_2 \cdot (OH)_2_{3,15} \cdot 4,13H_2O$
Елементарна комірка a (Å), b (Å), c (Å)	5,15; 8,89; 7,25	5,17; 8,97; 9,6	13,14; 17,85; 5,15
Форма частинок	пластинчаста	пластинчаста	голкоподібна
Розмір частинок, (нм)	359*190*12	275*25*1,2	350*25*7,5
Питома поверхня (м ² /г)	70	830	915
Радіус пор (Å)	1–5	5–8	7; 20–40

• — вміст монтморилоніту в бентоніті дорівнює 80–90%

Для серій довготривалих експериментів були підготовлені експериментальні системи, утворені з 400 г дрібно перетертого до рівня 400 меш, відквартованого та гомогенізованого порошку тестового мінералу (каолініту, монтморилоніту та палигорскіту), ретельно змішаного з 800 мл НТО. Тривалість взаємодії тестових мінералів з НТО складала 1, 7, 30, 90, 180 та 360 діб.

Після декантації надлишків тритієвої води при нагріванні мінеральної маси до відповідних температур відганялися фракції вологи, що займають певні позиції в структурі глинистих мінералів (поверхнево адсорбовану воду — до 110–120° С, міжшарову та каналну — в інтервалі 120–250° С і матричну воду, в залежності від типу мінералу в інтервалі 350–750° С). Зразки водних фракцій після їх хімічного очищення розчином $KMnO_4$ та випарного переганяння змішували із сцинтилятором Hi-Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вимірювання вмісту тритію в підготовлених таким чином коктейлях виконувалось на рідинному бета-спектрометрі RACBETA-1219, Wallac (ІГН НАН Білорусі, Мінськ) за стандартною методикою з похибкою виміру не більше 5%.

Отримані результати та їх інтерпретація

Можливість та інтенсивність накопичення тритію в глинистих мінералах значною мірою визначається швидкістю дифузії молекул НТО у вільній воді, що оточує мінеральні частинки, у поровій та капілярній воді, як транзитному середовищі, на поверхнях мінеральних частинок та в міжшаровому просторі. У дрібнодисперсних водно-мінеральних системах з надлишком води створюються майже ідеальні умови для обміну між молекулами НТО вільної води та мінеральними частинками. Тому адсорбована вода, яка видаляється з мінералу після його взаємодії з НТО, має лише дещо меншу питому активність тритію, ніж вихідна НТО (рис. 1), та досить велику швидкість досягнення рівноважного стану [5, 6].

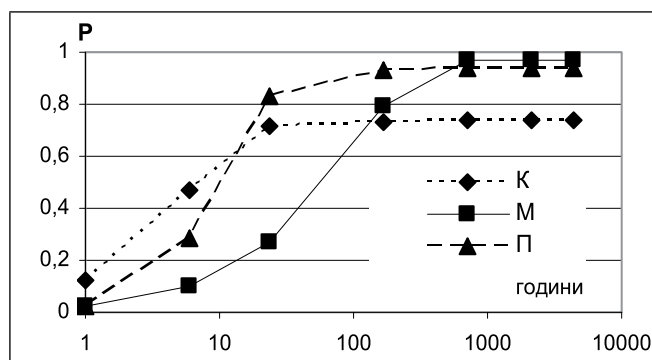


Рис. 1. Динаміка накопичення тритію у поверхнево адсорбованій воді глинистих мінералів (К — каолініт, М — монтморилоніт, П — палигорскіт.). P — відношення питомих активностей T в мінералі та у вихідній НТО

Напівобмін тритієм між вихідною НТО, тобто вільною тритієвою водою, та водою, адсорбованою мінералом ($T_{1/2}$), відбувається за 4–72 години відповідно до типу глинистого мінералу (табл. 3).

Таблиця 3. Час ізотопно-водневого напівобміну між вільною тритієвою водою та водою, адсорбованою глинистим мінералом [1]

Мінерал	Каолініт	Монтморилоніт	Палигорскіт
$T_{1/2}$	4 години	72 години	58 годин

Аналогічним за швидкістю та інтенсивністю є зворотний процес, коли збагачені тритієм глинисті мінерали вступають у взаємодію з природною водою з фоновими концентраціями цього нукліду. Тобто в стаціонарних (закритих) умовах глинисті мінерали здатні до досить інтенсивного НТО \rightarrow H_2O обміну, але у відкритих системах НТО, накопичена у поверхнево адсорбованій воді, легко видаляється з геоінфільтраційним потоком.

Деяко більш тривалого часу потребує процес молекулярного НТО \rightarrow H_2O обміну в каналних структурах палигорскіту та в міжшаровому просторі монтморилоніту. Досягнення стану, близького до рівноважного з середовищем НТО, в цих структурних позиціях монтморилоніту та палигорскіту відбувається приблизно за 7–10 діб [6].

Найбільш цікавою, з точки зору довготривалого утримання тритію, є так звана матрична вода, де ізотопний обмін відбувається між структурними ОН-групами мінералів та ОТ-гідроксилами тритієвої води. Цей процес починається практично одночасно із входженням молекул НТО в міжшаровий простір монтморилоніту та канали палигорскіту (рисунки 2 А та 2 Б). Полегшений доступ дисоційованих молекул НТО до реакційних позицій в структурах монтморилоніту та палигорскіту обумовив досить значну інтенсивність входження тритію в кристалічну структуру цих мінералів.

Найшвидше ізотопно-водневий обмін між структурними ОН-групами матриці мінералів та ОТ-гідроксилами розчину НТО відбувається у перші 30–50 діб. В подальшому процес уповільнюється, але продовжує експоненційно нарощуватися. За 360 діб взаємодії мінералів з НТО відношення питомої активності тритію у матричній воді монтморилоніту та палигорскіту до питомої активності тритію у вихідній тритієвій воді досягає відповідно до 0,35 та 0,29.

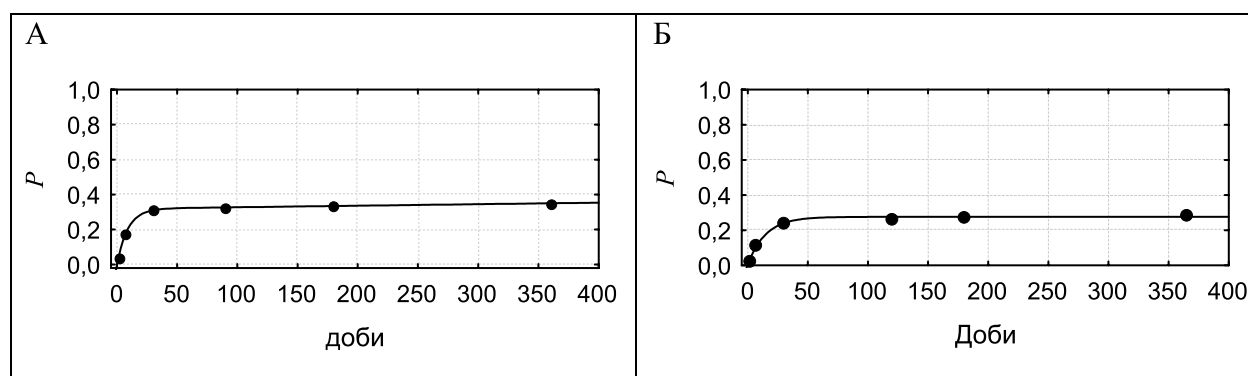


Рис. 2. Кінетика ізотопно-водного обміну в матрицях монтморилоніту (А) та палигорскіту (Б).

В той же час, в каолініті, де є значно більше структурних ОН-груп, ніж в монтморилоніті та палигорскіті, але утруднений доступ ОТ-гідроксилів вільної тритієвої води до реакційних місць у структурі мінералу, ізотопний ОТ \rightarrow ОН обмін між вільною НТО та матрицею мінералу відбувається в значно менших об'ємах. На першій, швидкісній стадії за 30 діб відносна питома кількість тритію в матриці каолініту досягає 0,03 (рис. 3). В подальшому процес ізотопного обміну продовжується, але також більш повільно.

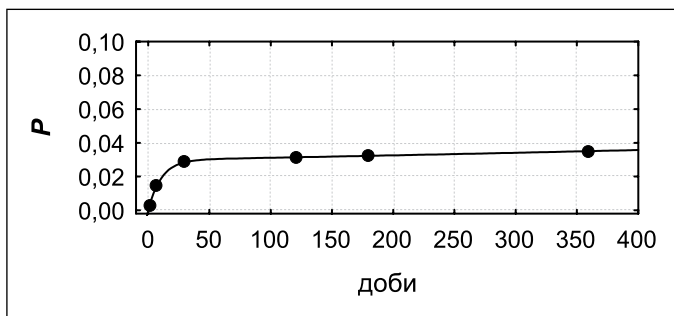


Рис. 3. Кінетика ізотопно-водневого обміну в матриці каолініту

Іноді для апроксимації обмінних процесів використовуються логарифмічні функції типу (11):

$$y_t = A \ln(t+B) + C, \quad (11)$$

де визначенню підлягають параметри A — коефіцієнт крутості графіку, B — коефіцієнт переносу графіка по осі ОХ, C — коефіцієнт переносу графіка по осі ОУ. На наш погляд, для ізотопно-обмінних процесів такі функції не можуть бути застосованими тому, що графіки функцій, описаних формулою (11), не мають асимптот, тобто:

$$\lim y_t = \pm \infty | t \rightarrow \infty | \quad (12)$$

і, таким чином, не відповідають динаміці досліджуваних реакцій в структурі глинистих мінералів.

Враховуючи різноможливі варіанти протікання описаних вище динамічних процесів, нами використовувалися на початковому етапі досліджень п'ять типів апроксимаційних моделей графіків експоненційної залежності:

$$y = A(1 - e^{-kx}) \quad (13)$$

$$y = A - Be^{-kx} \quad (14)$$

$$y = A + Be^{-kx} \quad (15)$$

$$y = Ae^{-k_1x} - Be^{-k_2x} \quad (16)$$

$$y = A(1 - e^{-k_1x}) - B(1 - e^{-k_2x}) \quad (17)$$

де: A, B — апроксимаційні параметри, k, k_1, k_2 — ступеневі експоненційні коефіцієнти, з яких вирази (16), (17) є формулами графіків біекспонент.

Неважко показати, що рівняння (13–17) можуть бути узагальнені одним виразом:

$$y = C + A(1 - e^{-k_1x}) + B(1 - e^{-k_2x}) \quad (18)$$

Але застосування цієї апроксимаційної формули при комп'ютерній обробці з використанням комп'ютерної програми «Статистика-6» не завжди дає оптимальний результат, а часто суттєво менш точний, ніж застосування однієї з формул (13–17). Точність апроксимації визначалася в комп'ютерному варіанті коефіцієнтом детермінації R^2 , де $0 < R^2 < 1$. При цьому апроксимація є тим точнішою, чим більшим є значення коефіцієнта R^2 .

Класичним методом знаходження формули, що оптимально апроксимує задану емпіричну залежність у використовуваних програмах, є застосування методу найменших квадратів. Якщо задані точки X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) і емпірична функція $y(x)$, де y — є ординатою в точках x_i , тобто:

$$y_i = y(x_i), \quad (19)$$

то в якості апроксимаційної функції знаходять такий вираз $y'(x)$, для якого сума квадратів різниць емпіричних значень та обчислених за допомогою апроксимаційних рівнянь є мінімальною, тобто:

$$\Sigma[y'(x_i) - y(x_i)]^2 \rightarrow \min \quad (20)$$

При розв'язуванні цієї задачі без застосування комп'ютерних програм необхідно вдаватися до методів диференційного числення, в результаті чого одержується система алгебраїчних рівнянь, які далеко не завжди легко піддаються вирішенню.

Комп'ютерний метод розв'язання таких задач являє собою ітераційний процес підбору апроксимаційних параметрів і ступеневих експоненційних коефіцієнтів. Слід відзначити, що максимальне число ітерацій N , які можуть здійснитися програмою в процесі підбору варіантів рішення, дорівнює 1000 ($N \leq 1000$). Оскільки достатнє для знаходження оптимальної апроксимації число ітерацій може бути надто великим, особливо для формули (18), що містить 5 параметрів, які підлягають визначенню, то в деяких випадках програма «недобирає» необхідної кількості ітерацій, що призводить до згаданого вище факту заниженої точності апроксимації. Більш того, в деяких випадках спроба використання таких розрахованих апроксимаційних рівнянь для прогнозування розвитку ізотопно-обмінних процесів не дає адекватних рішень.

Із врахуванням цього при розв'язанні апроксимаційних задач вибір однієї з апроксимаційних формул (13–18) здійснювався в залежності від характеру досліджуваного процесу. При використанні апроксимаційних формул в разі, якщо вони не давали очікуваної точності, застосовувався емпіричний перебір значень апроксимаційних параметрів. Оцінка ефективності знайдених рішень виконувалась шляхом пошуку мінімальних сум квадратів різниць емпіричних значень та обчислених за допомогою апроксимаційних рівнянь.

В результаті, як видно на наведених графіках часової залежності ізотопно-водневого обміну в структурних ОН-позиціях глинистих мінералів (рис. 2, 3), було показано, що апроксимація кінетики ізотопно-обмінних реакцій в їх матричній структурі задовільно описується біекспоненційними виразами типу (21):

$$P_t = A(1 - e^{-k_1 t}) + B(1 - e^{-k_2 t}) \quad (21)$$

де: t — час (добы), P_t — частка питомої активності тритію, накопиченої в ОН-позиції мінералу за час t (Бк/дм³), A , B — апроксимаційні параметри; k_1 , k_2 — константи швидкості ізотопного обміну, які відображають початковий швидкий та другий, більш уповільнений етапи процесу.

Обчислені значення апроксимаційних параметрів та константи швидкості ізотопного обміну наведено в табл. 6.

При досягненні стану ізотопного протій-третієвого обміну, близького до рівноважного, коли час взаємодії глинистого мінералу з середовищем НТО є достатнім для проходження процесу в усіх структурних позиціях, можлива оцінка ступеня його реалізації з використанням коефіцієнта ізотопного обміну a (3).

За даними експериментальних досліджень, а також враховуючи опубліковані значення адсорбційної ємності досліджених глинистих мінералів (табл. 4), розраховано значення коефіцієнта ізотопного обміну a для різних структурних позицій каолініту, монтморилоніту та палигорскіту (табл. 5).

Таблиця 4. Потенційна атомна адсорбційна ємність глинистих мінералів (Н атом/г) [3, 7]

Мінерал	C_{surf}	C_{inter}	C_{struct}	C_{total}
Каолініт	1,28E+21		9,34E+21	1,06E+22
Монтморилоніт	4,00E+21	1,2E+22	1,86E+21	1,79E+22
Палигорскіт	7,00E+21	1,0E+22	1,13E+21	1,81E+22

Таблиця 5. Значення коефіцієнта ізотопного обміну a в структурних ОН-позиціях глинистих мінералів

Мінерал	Каолініт	Монтморилоніт	Палигорскіт
Коефіцієнт ізотопного обміну a	0,035	0,551	0,855

З наведених даних досить чітко випливає, що реалізація ємнісного потенціалу в мінералах з різним структурним типом (1:1, 2:1 або стрічково-каналної структури) суттєво залежить від їх структурних особливостей. Найбільш ефективно потенційні можливості до ізотопно-водневого обміну реалізуються саме в матриці палигорскіту ($a = 0,855$), де наявність каналів в структурі та велика питома поверхня мінеральних частинок (до $915 \text{ м}^2/\text{г}$) забезпечують найкращий доступ молекул НТО до максимальної кількості реакційних позицій. Відносно в меншій мірі такі можливості реалізуються в монтморилоніті, де транзит молекул НТО в міжшаровому просторі при розбуханні мінералу (збільшення міжпакетної відстані з $9,6$ до 28 \AA) забезпечує їх доступ до більшої кількості структурних ОН-груп в матриці мінералу ($a = 0,551$). І в зовсім незначній мірі використовуються значні потенційні реакційні позиції в каолініті, де між гексагональними сітками кремній-кисневих тетраєдрів розташовані суцільні сітки октаєдрів з ОН-групами, але ізотопний обмін між ними і ОТ-гідроксилами тритієвої води забезпечується лише за рахунок вібрацій атомів водню в структурних позиціях кристалічної решітки мінералу ($a = 0,035$).

До певної міри процес ізотопно-водневого обміну між ОТ-гідроксилами НТО та структурними ОН-групами глинистих мінералів в стаціонарних умовах мало залежить від питомої активності тритію у вихідній воді. Це впливає із значної різниці кількості обмінних позицій в структурі каолініту, монтморилоніту та палигорскіту (табл. 4) та кількості атомів тритію у вірогідних витоках НТО із сховищ РАВ. Так, приміром, 1 дм^3 НТО з питомою активністю $1 \text{ МБк}/\text{дм}^3$, згідно даним, наведеним в таблиці 1, вміщує $5,62 \cdot 10^{14}$ атомів тритію, в той час як, наприклад, 1 грам монтморилоніту має в своїй структурі $1,8 \cdot 10^{21}$ атомів водню. Але враховуючи імовірнісний та частково зворотний характер процесу ізотопного обміну в системі «глинистий мінерал — НТО» при дещо утрудненому доступі атомів тритію до реакційних місць ємнісний потенціал мінералів реалізується лише частково (табл. 5).

На основі розрахованих параметрів реакцій ізотопного обміну для різних глинистих мінералів може бути обчислений час потенційного досягнення рівноважного стану (t_{eq}) між вмістом тритію в структурних ОН-групах та гідроксилами розчину НТО в умовах стаціонарної системи «НТО — глинистий мінерал» (табл. 6).

Таблиця 6. Кінетичні параметри ізотопно-водневого обміну в ОН-позиціях глинистих мінералів

Мінерал	Параметри рівнянь ізотопного обміну	t_{eq} роки
Каолініт	$P_t = 0,0298(1 - e^{-0,095t}) + 0,019(1 - e^{-0,00068t})$ $R = 0,99$	25
Монтморилоніт	$P_t = 0,3189(1 - e^{-0,1114t}) + 0,46(1 - e^{-0,000195t})$ $R = 0,99$	80–90
Палигорскіт	$P_t = 0,3108(1 - e^{-0,0516t}) + 0,235(1 - e^{-0,0006t})$ $R = 0,99$	30

Для каолініту ймовірний час досягнення рівноважного стану t_{eq} , згідно отриманим рівнянням часової залежності ізотопного обміну в його структурі, міг би скласти 25 років, для монтморилоніту — 80–90 років, а для палигорскіту близько 30 років.

Разом з тим, для таких радіоізотопів, як тритій, напівперіод розпаду якого становить 12,35 року, оцінка довготривалих ізотопно-обмінних процесів потребує врахування закону радіоактивного розпаду цього ізотопу згідно виразу (22):

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (22)$$

де: N_0 , N_t — кількість атомів ізотопу на початку процесу та після проходження часу t ,
 λ — постійна радіоактивного розпаду для даного ізотопу.

Тому пікова концентрація тритію в матричних ОН-позиціях каолініту, монтморилоніту та палигорскіту за рахунок радіоактивного розпаду ізотопу має спостерігатися значно раніше, ніж час вірогідного досягнення рівноважного стану. При питомій

активності тритію у вихідній НТО в 1 МБк/дм³, з якою могли взаємодіяти мінерали, в каолініті максимум концентрації тритію згідно розрахункам буде спостерігатися через 3 роки. В палигорскіті ця подія може відбутися також через 3 роки, а в монтморилоніті — через 4 роки. Майже повний розпад поглинутого тритію до рівня 10–20 Бк/дм³ в таких умовах очікується в каолініті через 100–110 років, а в монтморилоніті та палигорскіті — приблизно через 120–130 років.

Висновки

Кінетика ізотопно-водневих обмінних реакцій в глинистих мінералах з високою достовірністю описується біекспоненційними рівняннями.

Досягнення майже повного рівноважного стану між тритієвою водою, що заповнює порові порожнини, та поверхнево адсорбованою водою відбувається за перші години (каоолініт), чи за перші десятки годин (палигорскіт, монтморилоніт).

Більш тривалого часу потребує процес молекулярного НТО → Н₂О обміну в каналних структурах палигорскіту та в міжшаровому просторі монтморилоніту. Досягнення стану, близького до рівноважного з середовищем НТО, в цих структурних позиціях монтморилоніту та палигорскіту відбувається приблизно за 7–10 діб.

Найбільш цікавою, з точки зору довготривалого утримання тритію, є так звана матрична вода, де ізотопний обмін відбувається між структурними ОН-групами мінералів та ОТ-гідроксилами тритієвої води. Цей процес починається практично одночасно із входженням молекул НТО в міжшаровий простір монтморилоніту та канали палигорскіту. Найшвидше ізотопний обмін між структурними ОН-групами матриці мінералів та ОТ-гідроксилами розчину НТО відбувається у перші 30–50 діб. В подальшому процес уповільнюється, але продовжує експоненційно нарощуватися. За 360 діб взаємодії мінералів з НТО відношення питомої активності тритію у матричній воді монтморилоніту та палигорскіту до питомої активності тритію у вихідній тритієвій воді досягає відповідно до 0,35 та 0,29.

Реалізація ємнісного потенціалу в мінералах з різним структурним типом (1:1, 2:1 або стрічково-каналної структури) суттєво залежить від їх структурних особливостей. Найбільш ефективно потенційні можливості до ізотопного обміну реалізуються саме в матриці палигорскіту ($a = 0,855$), де наявність каналів в структурі та велика питома поверхня мінеральних частинок (до 915 м²/г) забезпечують найкращий доступ молекул НТО до максимальної кількості реакційних позицій. Відносно в меншій мірі такі можливості реалізуються в монтморилоніті ($a = 0,551$). І в зовсім незначній мірі використовуються значні потенційні реакційні позиції в каолініті ($a = 0,035$).

На основі розрахованих кінетичних параметрів реакцій ізотопного обміну для різних глинистих мінералів обчислено час потенційного досягнення рівноважного стану (t_{eq}) між вмістом тритію в структурних ОН-групах та гідроксилами розчину НТО в умовах стаціонарної системи «НТО — глинистий мінерал». Для каолініту ймовірний час досягнення рівноважного стану згідно отриманим рівнянням часової залежності ізотопного обміну в його структурі міг би скласти 25 років, для монтморилоніту — 80–90 років, а для палигорскіту близько 30 років. Але, враховуючи час напіврозпаду тритію, пікова концентрація тритію в матричних ОН-позиціях каолініту, монтморилоніту та палигорскіту за рахунок радіоактивного розпаду ізотопу має спостерігатися значно раніше, ніж час вірогідного досягнення рівноважного стану.

1. Samodurov V.P., Hach-Ali P.F., Baker J.H., Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Kovalenko G.D. Tritium labelling of phyllosilicate reactivity for clay barriers study. // *European Journal of Mineralogy*. — 2003. v. 15, — P. 231–234.
2. Несмеянов А.Н. Радиохимия. М.: Химия, 1972. — 592 с.
3. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. — 248 с.
4. Kalinichenko, E.A., Pushkarova, R.A., Fenoll Hach Ali, P. & López-Galindo, A. Tritium accumulation in the structure of some clay minerals // *Clay Minerals*. — 2002. — 37. — P. 497–508.

5. Samodurov V.P., Hach-Ali P.F., Baker J.H., Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Kovalenko G.D. Tritium labelling of phyllosilicate reactivity for clay barriers study. // European Journal of Mineralogy. — 2003. v. 15, — P. 231–234.;
6. Tritium accumulation and preservation into phyllosilicates and mineral mixtures for environmental protection. Hach-Ali P.F., Baker J.H., Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P. et al./ Final Report INTAS Project 2001–2166. — Brussels, Belgium, 2001. — Annexes. — 167 p.
7. A. Lopez-Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko, J.H. Baker, R.A. Pushkarova Tritium redistribution between water and clay minerals // Applied Clay Science, — 2008, v.39, p. 151–159.

Пушкарёв А.В., Приймаченко В.М. ОЦЕНКА КИНЕТИКИ ИЗОТОПНО-ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ

На основе результатов долговременных экспериментов установлено, что временная зависимость изотопно-обменных реакций между исходной НТО и матричной водой каолинита, монтмориллонита и палыгорскита адекватно описывается биэкспоненциальными уравнениями вида $A_t = A(1 - e^{-k_1 t}) + B(1 - e^{-k_2 t})$. Рассчитаны значения коэффициента изотопного обмена для структурных ОН-позиций каолинита, монтмориллонита и палыгорскита. Показано, что в каолините, где имеется значительно больше структурных ОН-групп, чем в монтмориллоните и палыгорските, но затруднен доступ ОТ-гидроксильных свободной тритиевой воды к реакционным местам в структуре этого минерала, изотопный ОТ → ОН обмен между свободной НТО и матрицей минерала происходит в значительно меньших объемах. С учетом радиоактивного распада трития рассчитано время вероятного достижения пиковых концентраций трития в матричных ОН-позициях каолинита, монтмориллонита и палыгорскита, а также время вероятного распада поглощенного трития до уровня 10–20 Бк/дм³ после взаимодействия этих минералов с исходной тритиевой водой с удельной активностью трития 1 МБк/дм³.

Pushkarev A.V., Priymachenko V.M. ESTIMATION OF THE KINETICS OF THE EXCHANGE-IZOTOPIC REACTIONS IN CLAY MINERALS

On the base of the long-term experiments it was determined that temporal dependence of exchange-izotopic reactions between matrix water of clay minerals and initial НТО may be adequate description by be-exponential equation as follows: $A_t = A(1 - e^{-k_1 t}) + B(1 - e^{-k_2 t})$. with validity as $R = 0,97 - 0,99$. An isotopic exchange coefficient a for different structural positions of kaolinite, montmorillonite and palygorskite were calculated. It was shown in spite of the fact that much more quantity ОН-groups are in kaolinite then they are in montmorillonite and palygorskite but ОТ-hydroxyls access is more hard to the reaction positions within the mineral structure there is much less exchange between free tritium water and mineral matrix. Probable advance time of tritium peak concentrations in kaolinite, montmorillonite and palygorskite matrix ОН-positions was calculated. With use of radioactive decay equation also the probable time of tritium decay to 10–20 Bq/l level when initial НТО being equal 1 MBq/l was evaluated.

О.В. Пушкаръов, В.М. Приймаченко

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України

ВЗАЄМОДІЯ ТРИТІЄВОЇ ВОДИ З ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ

В процесі міграції тритієвої води крізь осадову товщу саме глинисті мінерали забезпечують найбільш ефективне зменшення концентрації тритію в геоінфільтраційному потоці за рахунок ізотопно-водневого обміну між водною та мінеральною фазами. Інтенсивність та швидкість цього процесу визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул НТО, яка в свою чергу залежить від структурних та структурно-хімічних властивостей глинистих мінералів. На процес міжфазового перерозподілу тритію також впливають швидкість обміну на границі розділу фаз, швидкість дифузії тритію в різних частинах водно-мінеральної системи: в порах, в адсорбованому шарі, в міжшаровій чи цеолітній воді та в кристалічній структурі глинистих мінералів.

Вступ

Тритієва вода, що фільтрується крізь осадову товщу, може формувати адсорбційні плівки навколо мінеральних частинок, заповнювати міжзернові пори, а також взаємодіяти з породоутворюючими мінералами. Структурні та фізико-хімічні особливості кварцу та польового шпату, що найбільш поширені серед кластогенних порід, обумовлюють можливість утворення лише адсорбційних плівок на поверхні зерен без входження молекул НТО в їх структуру. Цей тип води є найменш міцно зв'язаним з мінеральною фазою і досить вільно мігрує крізь осадові відклади. Іншою, більш складною є взаємодія молекул НТО з глинистими мінералами.

В глинистих мінералах тритій може накопичуватися в різних формах і структурних позиціях [1, 2]. Значна його частина легко адсорбується у вигляді молекул води на поверхні частинок або ж заповнює міжзернові пори і так же легко видаляється з інфільтраційним потоком. Дещо менша частина тритію накопичується в міжшаровому просторі і також не є міцно зв'язаною формою. Міграція іонів H^+ ($^3H^+$) із зовнішнього розчину в поверхнево зв'язану, міжшарову чи цеолітну воду, а також безпосередньо в цих шарах відбувається подібно до міграції протону у вільній воді, хоча і з дещо меншою швидкістю [3].

Ізотопно-водневий обмін в структурі глинистих мінералів

Раніше нами було показано, що ізотопи водню (дейтерій, тритій) можуть заміщати протони в структурних ОН-групах деяких філосилікатів при нормальних термодинамічних умовах [4–7]. З'ясування закономірностей входження тритію в структуру глинистих мінералів має велике значення для вирішення проблеми виходу цього радіонукліду в навколишнє середовище, оскільки саме ізотопно-водневий обмін в позиціях структурних ОН-груп забезпечує найбільш міцну фіксацію тритію.

Аналіз потенційних властивостей шарових силікатів до накопичення та утримання тритію показав, що головну роль в цьому процесі відіграють структурні та структурно-хімічні особливості мінералів [8]. При цьому інтенсивність та швидкість ізотопного обміну в системі «мінерал — вода» визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул НТО, яка, в свою чергу залежить від швидкості обміну на границі розділу цих фаз та швидкості дифузії тритію в різних частинах системи: порах, адсорбованому шарі, міжшаровій чи цеолітній воді.

Дифузія іону H^+ у воді та різних кристалічних структурах в нормальних термодинамічних умовах є термічно активованим процесом [12–14]. Теплові коливання іонів призводять до суттєвого зниження потенційного бар'єру і таким чином створюють умови для стрибкоподібного (або тунельного) переміщення протону з одного місцезнаходження на інше.

В шарових структурах, що вміщують гідроксил при кімнатній температурі, найбільш можливими є два механізми трансферу протонів [15]: переміщення надлишкових рухомих протонів в зоні протонної провідності, що лежить вище потенційних бар'єрів, та зсув

стану O^{2-} по кристалу, коли іон O^{2-} , що знаходиться в решітці на місці гідроксилу, відбирає протон у найближчої ОН-групи. Аналогічним чином може відбуватися процес дифузії інших ізотопів водню (дейтерію чи тритію) в шарових силікатах, які вміщують у своїх структурах гідроксил [16].

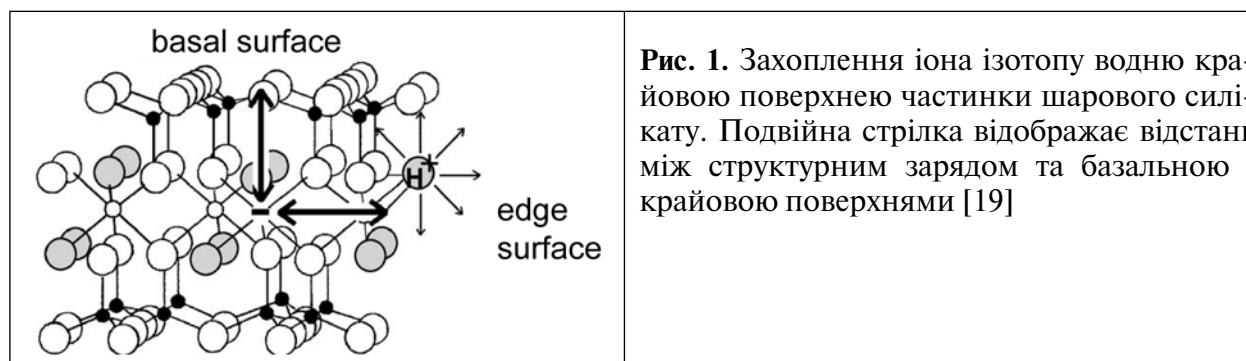
Вплив структурних особливостей шарових силікатів на ізотопно-водневий обмін в системі «НТО — мінерал»

Згідно прийнятій індексації [17], глинисті мінерали, а в більш широкому сенсі шарові силікати (філосилікати) за структурним типом поділяються на два головні типи — 1:1 та 2:1. В основі структури шарових силікатів лежать два головних структурних мотиви — тетраедрична кремній-киснева та октаедрична Al^{3+} - чи Mg^{2+} -киснево-гідроксильна сітки [18]. Тетраедри в кремній-кисневій сітці зчеплені вершинами своїх основ у гексагональні кільця. В октаедричній сітці октаедри з'єднані своїми ребрами таким чином, що їх центри також утворюють гексагональну структуру. Шарові силікати типу 1:1 мають одну двомірну сітку з гексагональних кілець кремній-кисневих тетраедрів, з'єднаної з однією двомірною сіткою Me^{3+} - чи Me^{2+} -октаедрів, де Me^{3+} - та Me^{2+} - іони трьох- та двоховалентних металів (головним чином Al^{3+} чи Mg^{2+}). В шарових силікатах типу 2:1 октаедрична сітка знаходиться між двома сітками кремній-кисневих тетраедрів.

Значний вплив на ізотопно-водневий обмін між водою та філосилікатами мають властивості поверхонь мінеральних частинок у водному середовищі [19]. Процес протонізації — депротонізації залежить від внутрішньої спорідненості поверхневих груп структури до протону та далекосяжних електростатичних сил. Силоксанові тетраедричні (Si_2O_5) та октаедричні гіббситові чи бруситові групи, що розміщені на базальних поверхнях мінеральних типів 1:1 та 2:1, мають слабку протонну спорідненість. Більш адекватні обмінні ізотопно-водневі реакції забезпечуються більшою протонною спорідненістю крайових поверхонь мінеральних частинок в нормальних рН умовах.

Зазвичай, базальні площини філосилікатів є нейтральними, але внаслідок ізоморфних заміщень на них можуть виникати негативні структурні заряди. Ці структурні заряди не заселяють базальні поверхні, але створюють електричні поля, які у всіх напрямках впливають на поверхневий обмінний потенціал [20] і відповідають за зростання катіонної адсорбційної здатності базальних поверхонь. Окрім того, цей потенціал разом з електричним потенціалом, що генерується протонним обміном, суттєво впливає на реактивність крайових поверхонь мінеральних частинок.

Далекосяжні електростатичні сили проявляються в захваті протон-іона (H^+) крайовою поверхнею глинистої частинки завдяки наявності від'ємного заряду, що виникає при ізоморфному заміщенні всередині октаедричного шару (рис. 1). Після того, як ця позиція в октаедричному шарі заповнюється протоном, заряд і потенціал змінюються, що веде до заповнення протоном наступної позиції. Тобто відбувається електростатична взаємодія між структурними позиціями, коли ефективна протонна спорідненість створює заряд, обумовлений заповненням іншої позиції протоном з ближнього оточення [21].



Електростатична взаємодія має місце не тільки між позиціями на поверхнях, але також між внутрішнім структурним зарядом і поверхневими позиціями. Як відмічає N. Given

[22], кожна позиція, що заміщається в діоктаедричному смектиті, може відстояти від наступної на 7–9 Å. Тому в такому смектиті структурні заряди будуть регулярно віддалені від крайової поверхні в середньому на 4 Å. Ця відстань відповідає відстані між позицією структурного заряду та зовнішньою поверхнею сітки тетраедрів. Електричний потенціал, що генерується цим структурним зарядом на незарядженій крайовій поверхні частинки, буде негативним і за величиною рівним тому, який генерується на базальній поверхні. З іншого боку, якщо структурний заряд явно відображається на реактивності незарядженої базальної поверхні, він повинен також впливати на реактивність груп, що розташовані на крайовій поверхні.

Таким чином, протонні адсорбційно-десорбційні властивості поверхонь філосилікатів залежать від спорідненості до протону поверхневих груп та від далекосяжних електростатичних сил. При цьому на розривних крайових поверхнях частинок реакції протонізації-депротонізації можуть відбуватися в слабко кислих, нейтральних чи слабко лужних умовах водного середовища. Різниця в реактивності базальних і крайових груп вказує на відсутність зарядів на базальних поверхнях, в той час, як крайові поверхні можуть бути заряджені позитивно, негативно або бути нейтральними в залежності від рН розчину.

Шарові силікати структурного типу 1:1

Структурні шари мінералів типу 1:1 (типовий представник цього типу - мінерал каоолініт $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) [23, 24]) складається з двох сіток: тетраедричної кремній-кисневої та октаедричної алюмо-кисневої, в якій значна частина атомів кисню заміщена гідроксильними групами (OH^-) таким чином, що найближче оточення іонів алюмінію складається з чотирьох OH -груп та двох іонів кисню, які є спільними для обох сіток кожного шару (рис. 2). Більша частина OH -груп є внутрішньо площинними. Вони утворюють шар, що виходить у міжшаровий простір. Решта локалізована всередині елементарного шару. Іон кисню гідроксильної групи в структурі каоолініту знаходиться в стані sp^3 -гібридизації: дві гібридні орбіталі утворюють зв'язки з іонами алюмінію, на третій локалізується протон, а четверта орбіталь є вакантною. Диполь $\text{O}-\text{H}$ спрямований перпендикулярно площині шару, а вакантна орбіталь — вздовж неї.

Базальні поверхні решітки загалом електрично нейтральні — заряд шару майже дорівнює нулю внаслідок відсутності ізоморфних заміщень [18]. Суміжні шари в такому мінералі розміщуються один відносно другого таким чином, що гідроксильні групи октаедричної сітки одного шару дотикаються до кисневих атомів тетраедричної сітки суміжного шару і між ними виникають водневі зв'язки типу $\text{O}-\text{H}$, які заважають розбухання пакету кристалічної решітки. Внаслідок цього, молекули води та обмінні катіони не можуть проникати в міжпакетний простір, тому каоолініт має невелику ємність обміну ($3 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г).

Разом з тим, незважаючи на відсутність в структурі цього мінералу молекул води, як транспортних агентів важкого ізотопу до місць розташування OH -груп, важкий ізотоп водню тим не менше накопичується в мінеральній матриці [8, 16]. В умовах достатньо повної зволоженості мінералу НТО за короткий час заповнює поровий простір між мінеральними частинками та формує початковий адсорбційний шар. Надалі включаються механізми ізотопного обміну за рахунок взаємодії поверхнево адсорбованих молекул НТО з внутрішніми OH -групами в приповерхневих сітках Al -гідроксильних октаедрів у кристалітах каоолініту.

Ізотопно-водневий обмін в каоолініті може відбуватися двома шляхами, які забезпечуються двома типами рухомих протонів [15]. Один тип — це надлишкові протони («швидкі» протони), які знаходяться в зоні протонної провідності. Можливість такого процесу визначається наявністю в структурі каоолініту суцільних сіток гідроксилів. У подібних структурах можуть виникати надлишкові протони, здатні швидко мігрувати від однієї OH -групи до іншої. Час життя протонів в структурній OH -групі мінералу не перевищує 10^{-12} сек [15], що зрівнянно з часом їх життя у рідкій фазі води. Тобто цей протон на вільній орбіталі утворює молекулу води з часом життя 10^{-12} сек і, відповідно, за 1 сек може обмінятися з 10^{12} OH -груп. Кількість таких протонів у каоолініті може досягати порядку $10^{13} \cdot \text{моль}^{-1}$.

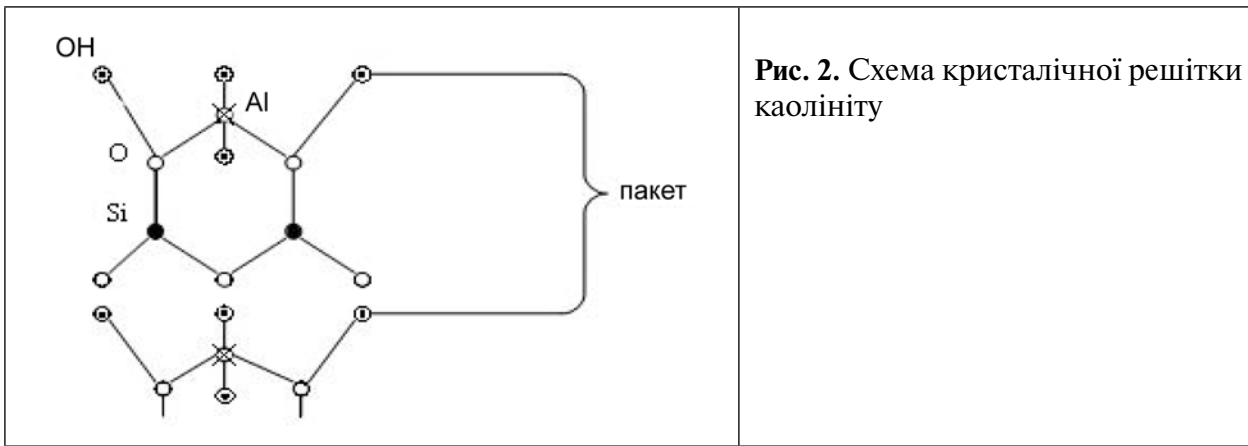


Рис. 2. Схема кристалічної решітки каолініту

Інший тип протонів — це дефектні, або «повільні» протони. Вони виникають в структурі внаслідок руйнування OH-груп, коли замість OH-груп тимчасово з'являється O^{2-} . Швидкість міграції дефектних протонів в структурній решітці каолініту в 10^6 – 10^7 раз менша, ніж надлишкових. Загалом в каолініті в ізотопно-обмінному процесі можуть приймати участь як надлишкові, так і дефектні протони.

Слід також додати, що в мінералах типу каолініту суцільні сітки OH-груп локалізовані в структурних пакетах таким чином, що на розривних гранях кристалітів саме вони примикають до водної фази, утворюючи своєрідні адсорбційні центри. Тому тут виникають сприятливі умови для протонів, що вільно мігрують в процесі «вібрацій» у кристалічній матриці, обмінюватися з важкими ізотопами молекул води. Порушення ізотопної (концентраційної) рівноваги, які виникають при цьому, сприяють дифузії іонів тритію з дисоційованих молекул НТО (T_2O) вздовж сіток структурних OH-груп, де за рахунок ізотопного обміну утворюються OT-групи [8], що призводить до поглинання та накопичення важких ізотопів водню в структурі каолініту.

Шарові силікати структурного типу 2:1

В макромолекулярних пакетах мінералів типу 2:1, до яких відноситься група смекти-тів і, відповідно, мінерал монтморилоніт, між двома гексагональними сітками алюміній-кремній-кисневих тетраедрів розташована одна октаедрична алюміній-киснево-гідроксильна сітка (рис. 3). В такому центральному шарі з кожних трьох октаедрів лише два заселені трьохвалентними катіонами (Al^{3+} , Fe^{3+}), які впорядковано чергуються з вакантними октаедрами. Верхні та нижні поверхні елементарних пакетів монтморилоніту вкриті атомами кисню, тому зв'язок між пакетами слабкий, де діють лише Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили.

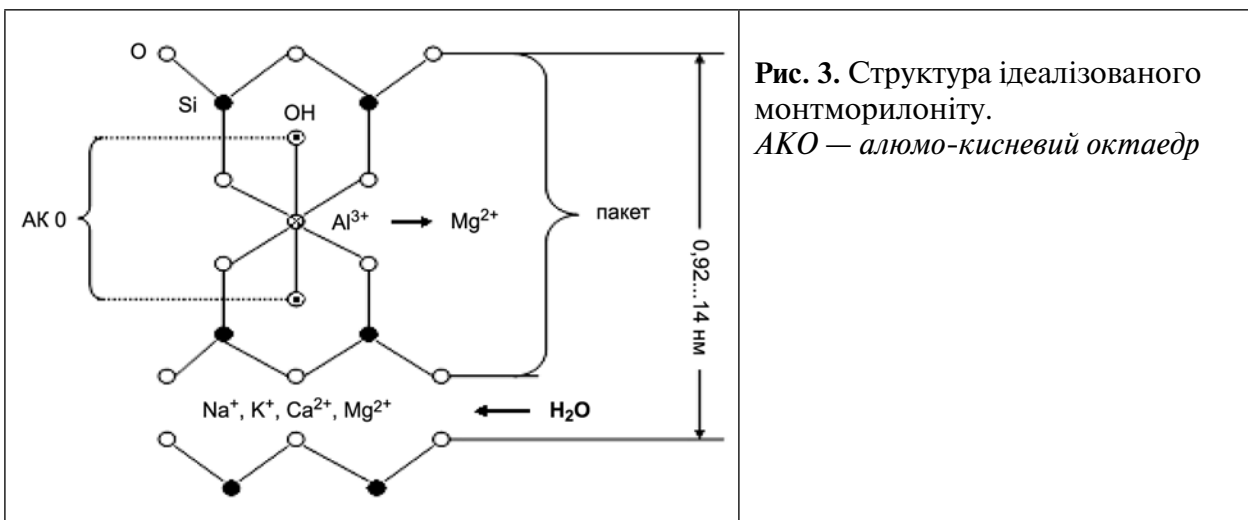


Рис. 3. Структура ідеалізованого монтморилоніту.

АКО — алюмо-кисневий октаедр

Між пакетами знаходяться молекули води та обмінні катіони, які власне і визначають особливості мінералів групи монтморилоніту [24]. Вода в монтморилонітах легко адсорбується між пакетами у вигляді цілого числа заповнених шарів молекул з одночасною зміною параметрів решітки по осі «с» від 9,6 до 12,5–28 Å [25, 26] та легко видаляється з поміж пакетів. Кількість таких шарів і, відповідно, параметри решітки в деякій мірі визначаються природою міжшарового обмінного катіонного комплексу. При заповненні міжшарового простору молекули води долають певний потенційний бар'єр, висота якого залежить від кількості молекул води, що там вже знаходяться [26].

Важливою особливістю кристалічної решітки монтморилоніту є заміщення 1/6 частини атомів алюмінію в октаедричній сітці на атоми магнію, а також частини атомів кремнію на атоми алюмінію в тетраедричній сітці. Внаслідок цього в решітці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном [19] чи адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних катіонів (частіше це Ca^{2+} або Na^+ , рідше K^+ або Mg^{2+}). Присутність таких катіонів у міжшаровому просторі не повністю компенсує надлишковий від'ємний заряд кристалічної решітки, оскільки від'ємний потенціал октаедричної сітки в значній мірі екранується зовнішніми тетраедричними сітками. Таким чином, плоскі грані, тобто базальні поверхні частинок монтморилоніту, зберігають від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал частинок мінералу.

Накопичення тритію в структурі монтморилоніту відповідає двохступеневій моделі механізму обміну важких ізотопів водню, що знаходяться у вільно мігруючій тритієвій воді з протонами мінеральної матриці. Можливість запропонованої моделі процесу була підтверджена при експериментальних дослідженнях системи «монтморилоніт-дейтерієва вода» [27].

До початку взаємодії монтморилоніту з НТО, тобто у відсутності водних молекул у міжшаровому просторі, обмінні іони (Na, K, Ca, Li та інш.) переміщуються в напрямку гідроксилів та запечатають гексагональні кільця [8]. На початковій стадії процесу за рахунок дифузії молекул води в міжшаровий простір монтморилоніту із зовнішньої, по відношенню до частинок мінералу, порової води на міжфазовій границі формується подвійний дифузійний шар [28]. Вхідження молекул НТО у міжшаровий простір монтморилоніту прискорюється в разі розбухання сухої мінеральної маси при її контакті з тритієвою водою, коли відбувається суттєве збільшення відстані між структурними пакетами (рис. 4). Процеси дифузії та всмоктування при розбуханні монтморилоніту створюють умови для формування прошарків з міжпакетних молекул НТО та їх взаємодії з протонами мінеральної структури, що призводить до регідратації іонів та їх вилучення із гексагональних кілець і, як наслідок, до їх повернення в міжшаровий простір. В результаті у тритона ($^3\text{H}^+$) молекули НТО збільшується можливість взаємодії з протоном структурної ОН-групи, яка зв'язана з іоном кисню решітки.

На другій стадії за рахунок протон-тритонного обміну відбувається перехід тритію з дисоційованих молекул води, розташованих в міжпакетних прошарках, в структурні позиції ОН-груп мінералу. Можливість такого процесу впливає з уявлень теорії атомних та молекулярних орбіталей [29] та теорії гібридизації електронних орбіталей [30]. Згідно цим уявленням, орбіталь відображає стаціонарний стан електрону в атомі, виходячи із законів квантової механіки, а їх сукупність з однаковим значенням головного квантового числа складає одну електронну оболонку.

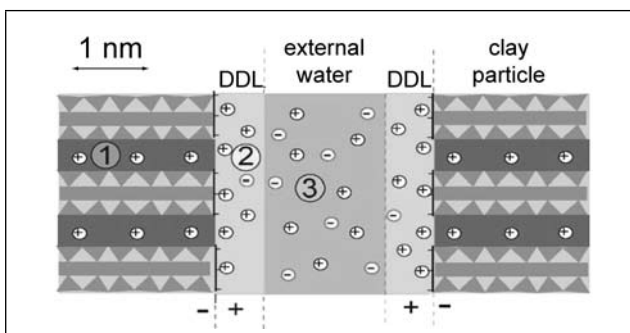


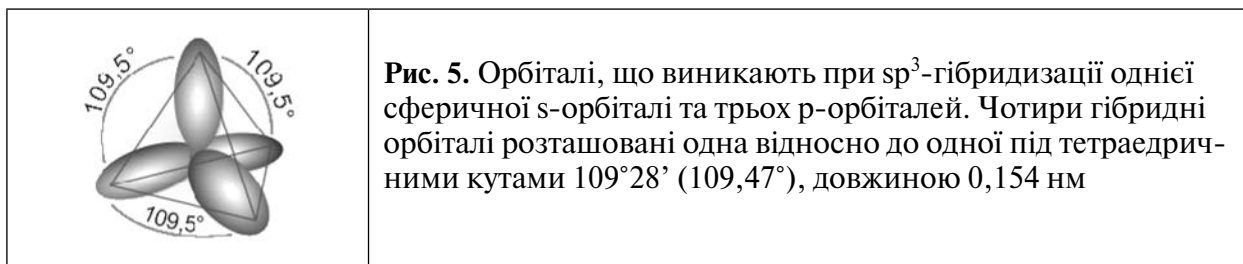
Рис. 4. Типи води в монтморилоніті.
 1 — міжшарова вода з обмінними катіонами;
 2 — подвійний дифузійний шар (DDL);
 3 — розподіл зарядів у зовнішній поровій воді [28]

В з'єднаннях з ковалентним типом зв'язку між атомами досить поширеним є явище гібридизації орбіталей, коли відбувається змішування різних, але близьких по енергії орбіталей даного атому з виникненням того ж числа нових орбіталей, однакових по енергії та формі. Форма та симетрія орбіталей задаються орбітальними квантовими числами — від 0 і більше, яким відповідають букви s, p, d ... і далі. Орбіталь, що відповідає першому квантовому числу (s-орбіталь), є сферичною та симетричною (наприклад, у атома водня), p-, d- ... -орбіталі мають більш складну форму, яка визначається кутовими частинами хвильової функції — кутовими функціями.

В теорії молекулярних орбіталей (МО) молекула розглядається, як одне ціле, де електрони розподіляються по багатоцентрових орбіталях, тобто молекули мають спільні орбіталі для двох і більше атомних ядер. Характер розподілу електронів по МО визначає порядок (кратність) зв'язку, її енергію, між'ядерну відстань (довжина зв'язку) та інш.

В діоктаедричних структурах, які є характерними для монтморилоніту з Al-гідроксильними октаедрами, атоми кисню знаходяться в стані sp^3 -гібридизації, тобто в ньому змішані одна сферична s-орбіталь з трьома p-орбіталями (рис. 5).

За наведеної моделі sp^3 -гібридизації іонів кисню кристалічної решітки шарових силікатів вірогідним є наступний механізм обміну ізотопів водню води з протонами гідроксилу в структурі монтморилоніту. З чотирьох орбіталей іонів кисню кремній-кисневих тетраедрів решітки дві приймають участь в зв'язках з двома іонами кремнію, а дві інші спрямовані в сторону міжшарового простору, де приймають участь в слабкому водневому зв'язку з молекулами води. В структурних ОН-групах дві з чотирьох орбіталей утворюють зв'язок з двома іонами Al, що знаходяться в октаедричній координації.



Наявність вільних орбіталей в іонах кисню решітки і гідроксилах створює можливість обміну ізотопів водню між дисоційованими молекулами НТО, що знаходяться в міжпакетних прошарках монтморилоніту і протонами структурних ОН-груп. Обмінний процес прискорюється під впливом на систему гамма-випромінювання [27].

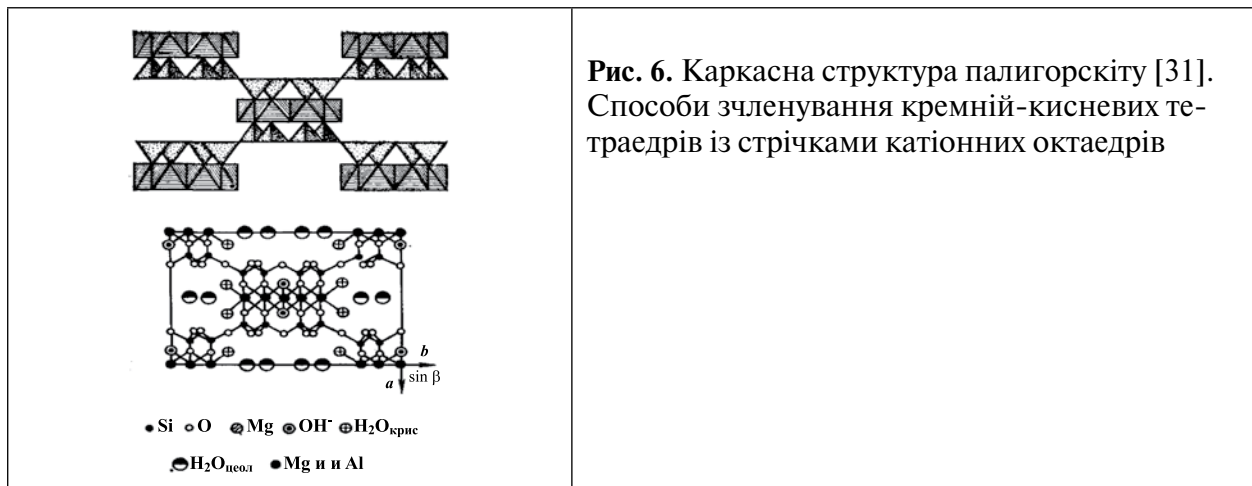
Силікати із стрічково-канальною структурою

Потенційними поглиначами тритію також є глинисті мінерали із стрічково-канальною структурою з групи палигорскіту. В основі їх структури лежать спарені кремній-кисневі ланцюжки піроксенового типу [18]. Кремній-кисневі тетраедри з'єднуються в стрічки катіонами Mg^{2+} , Al^{3+} , які доповнюються до октаедричної координації зв'язаними з ними гідроксильними групами (рис. 6.). Товщина таких стрічок в палигорскіті складає 0,92–0,94 нм, а ширина — біля 1,2 нм. Зовнішніми вершинами бокових октаедрів цих стрічок є молекули координаційно зв'язаної води. Стрічки з'єднуються між собою вздовж осі «с» спільними атомами кисню таким чином, що утворюють так звану квінаксу («шахову») структуру [31].

Триповерхові стрічки в палигорскіті чергуються з цеолітними каналами. В каналах знаходяться молекули води двох типів: зв'язані з координаційно ненасиченими іонами на бокових стінках каналів (координаційно зв'язана вода) та молекули води, що заповнюють цеолітні порожнини і не зв'язані з визначеними кристалографічними місцями (так звана цеолітна вода [18]). Згідно даним, отриманим Б.Б. Звягіним [32], вважається, що для палигорскітів характерна впорядкована змішанорядна структура стрічково-шарового типу.

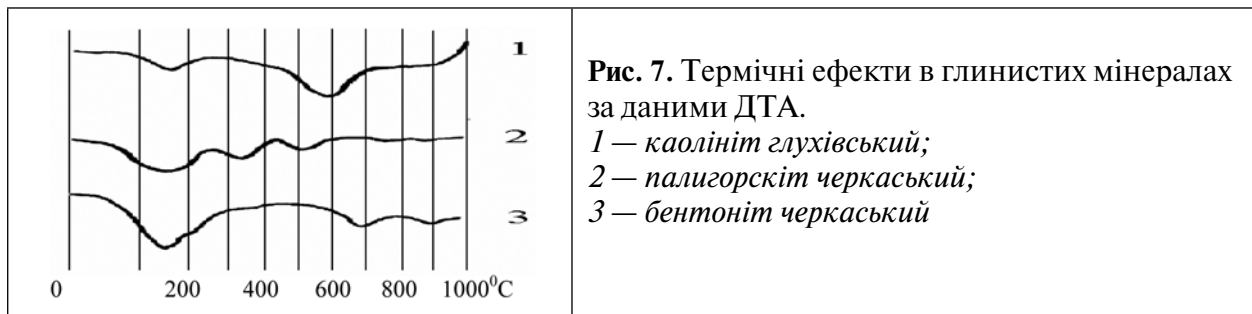
В разі взаємодії палигорскіту з тритієвою водою молекули НТО досить швидко проникають крізь канали мінеральної структури, де відбувається їх обмін з молекулами

цеолітної та координаційно зв'язаної H_2O . Тому вірогідно швидкість дифузії НТО вздовж каналів усередину мінералу може бути близькою до швидкості дифузії у вільній воді [6].



В подальшому обмін $(TO)^-_p$ цеолітної та координаційно зв'язаної води з $(HO)^-_{стр}$ кристалічної структури палигорскіту уявляється аналогічним такому ж ізотопно-водневому обмінному процесу, що відбувається в монтморилоніті.

Таким чином, накопичення тритію в глинистих мінералах при їх довготривалому контакті з тритієвою водою є багатостадійним процесом. Спочатку мінеральна субстанція насичується водою. При цьому формується так звана механічно зв'язана вода — та, що заповнює пори та капіляри в мінеральній масі. Це енергетично слабо зв'язана вода, яка значною мірою подібна зовнішній воді, що взаємодіє з твердою фазою і здатна видалятися з глинистих мінералів за даними диференційного термічного аналізу (ДТА) при температурі до $105\text{--}110^\circ\text{C}$ (рис. 7).



На наступній стадії внаслідок адсорбції молекул НТО на поверхнях кристалітів глинистих мінералів формується зовнішній адсорбційний шар. Після встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги молекули НТО (H_2O) в процесі дифузії переходять з розчину в міжшаровий або каналний простір (в залежності від різновиду мінералу), внаслідок чого формується більш енергетично зв'язана з мінералом фізико-хімічна вода. За даними ДТА вода, адсорбована на поверхні кристалітів, випаровується з каолініту, палигорскіту та монтморилоніту при температурах $110\text{--}120^\circ\text{C}$. Більша частина міжшарової води видаляється з монтморилоніту в інтервалі температур $120\text{--}250^\circ\text{C}$, але деяка її частина утримується ще до 300°C . Цеолітна вода з палигорскіту може бути випарувана в інтервалі $110\text{--}150^\circ\text{C}$, а далі до температури 220°C з нього видаляється кристалізаційна, тобто координаційно зв'язана, вода.

Далі включаються хімічні механізми ізотопного обміну між іонами дисоційованих молекул НТО та гідроксильними групами мінеральної матриці, коли виникають найбільш міцні енергетичні зв'язки. Такий обмін відбувається крізь зовнішню поверхню кристалітів каолініту, крізь поверхню всіх елементарних шарів монтморилоніту, в тому числі і тих,

що виходять у міжшаровий простір та через зовнішні поверхні частинок і поверхні цеолітних каналів у палигорскіті. Процес дегідроксилації (руйнування зв'язків структурних ОН-груп) протікає в глинистих мінералах з різною структурою в дещо різних температурних інтервалах (рис. 7). Дегідроксилація раніш за все починається в палигорскіті при температурі 350°С і далі продовжується в двоступеневому режимі до температури 600°С. В каолініті ОН-групи видаляються зі структури в інтервалі температур 500–700°С, а в монтморилоніті швидка втрата ОН-груп починається при 500°С і повністю закінчується при 750–800°С.

Висновки

Накопичення та утримання тритію в глинистих мінералах значною мірою залежить від їх структурних та структурно-хімічних особливостей. При цьому інтенсивність та швидкість ізотопного обміну в системі «мінерал – вода» визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул НТО, яка, в свою чергу, залежить від швидкості обміну на границі розділу цих фаз та швидкості дифузії тритію в різних частинах системи.

Значний вплив на ізотопно-водневий обмін між водою та філосилікатами мають властивості поверхонь мінеральних частинок у водному середовищі. Процес протонізації-депротонізації залежить від внутрішньої спорідненості поверхневих структурних ОН-груп до протону та далекосяжних електростатичних сил. Базальні поверхні мінеральних типів 1:1 та 2:1, мають слабку протонну спорідненість. Більш інтенсивні обмінні ізотопно-водневі реакції забезпечуються більшою протонною спорідненістю крайових поверхонь мінеральних частинок в нормальних рН умовах.

Ізотопно-водневий обмін в каолініті може відбуватися двома шляхами, які забезпечуються двома типами рухомих протонів. Один тип — це надлишкові протони («швидкі» протони), які знаходяться в зоні протонної провідності. Інший тип протонів — це дефектні, або «повільні» протони. Вони виникають в структурі внаслідок руйнування ОН-груп, коли замість ОН-груп тимчасово з'являється O^{2-} . Оскільки в каолініті суцільні сітки ОН-груп локалізовані в структурних пакетах таким чином, що на розривних гранях кристалітів саме вони примикають до водної фази, утворюючи своєрідні адсорбційні центри, тут виникають сприятливі умови для протонів, що вільно мігрують в процесі «вібрацій» у кристалічній матриці, обмінюватися з важкими ізотопами молекул води.

Накопичення тритію в структурі монтморилоніту відповідає двохступеневій моделі механізму обміну важких ізотопів водню, що знаходяться у вільно мігруючій тритієвій воді з протонами мінеральної матриці. На початковій стадії процеси дифузії та всмоктування при розбуханні монтморилоніту створюють умови для формування прошарків з міжпакетних молекул НТО та їх взаємодії з протонами мінеральної структури, що призводить до формування подвійного дифузійного шару, регідратації іонів та їх вилученню із гексагональних кілець і, як наслідок, до їх повернення в міжшаровий простір. В результаті у тритона молекули НТО збільшується можливість взаємодії з протоном структурної ОН-групи, яка зв'язана з іоном кисню решітки. На другій стадії за рахунок протон-тритонного обміну відбувається перехід тритію з дисоційованих молекул води, розташованих в міжпакетних прошарках, в структурні позиції ОН-груп мінералу.

В мінералах із стрічково-канальною структурою з групи палигорскіту при їх взаємодії з тритієвою водою молекули НТО досить швидко проникають крізь канали мінеральної структури, де відбувається їх обмін з молекулами цеолітної води, що заповнює каналні порожнини та з координаційно зв'язаною H_2O . Ізотопно-водневий обмін між дисоційованими молекулами НТО та матрицею мінералу відбувається внаслідок заміщення структурних ОН-груп іонами ТО-цеолітної та координаційно зв'язаної тритієвої води.

1. R.A. Pushkareva, P.F. Hach-Ali, L.A. Galindo, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko Fractionation of the hydrogen isotopes in clay // 9th Conference of the European Clay Groups Association EUROCLAY-1999, September 5–9, 1999, Krakow, Poland p. 124.
2. Пушкарев А.В., Пушкарева Р.А., Литовченко А.С., Колтунов Б.Г. Буферные свойства геологической среды в местах размещения хранилищ тритийсодержащих радиоактивных отходов // Збірник наукових праць Державного наукового центру радіогеохімії навколишнього середовища // Сер. Техногенно-екологічна безпека навколишнього середовища. — К., 2000. — Вип. 1. — С.117–127.
3. Kalinichenko, E.A., Pushkarova, R.A., Fenoll Hach Ali, P. & López-Galindo, A. Tritium accumulation in the structure of some clay minerals // Clay Minerals. — 2002. — 37. — P. 497–508.
4. R.A. Pushkareva, P.F. Hach-Ali, L.A. Galindo, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko Fractionation of the hydrogen isotopes in clay // 9th Conference of the European Clay Groups Association EUROCLAY-1999, September 5–9, 1999, Krakow, Poland p. 124.
5. A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko, R.A. Pushkareva, P.F. Hach-Ali Clay rocks as geological barrier for tritium contamination in storages of a radioactive waste // Proceedings of ICAM, (13-21 July, 2000). — Goetingen, Germany, 2000. — P. 633–636.
6. О.В. Пушкарьов, А.С. Литовченко, Р.О. Пушкарьова, Е.О. Яковлев Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі // Мінеральні ресурси України, 2003, № 3, С 42–45.
7. A. Lopez-Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko, J.H. Baker, R.A. Pushkarova Tritium redistribution between water and clay minerals // Applied Clay Science, — 2008, v.39, p. 151–159.
8. A.S. Lytovchenko, A.V. Pushkarev, V.P. Samodurov, J.H. Baker, P. Fenoll Hach-Ali, A. Lopez-Galindo, Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. // Mineralogical Journal. — 2005. N 2. — P. 59–65.
9. Choi J.W. et al. (1996) Effect of exchangeable cation on radionuclide diffusion in compacted bentonite. J. Korean Nucl. Soc. 3, 274–279.
10. Пушкарева Р.О. Тритий в структуре минералов лессовидных пород. // Мін.ж. — 1998. — т.20, №3 — С. 67–69.
11. Solver J.M. (1999) Coupled transport phenomena in the opalinus clay: implications for radionuclide transport. PSI Ber. 7, 1–62.
12. Goldansky V.I., Trahtenberg L.I., Flerov V.N. Tunneling phenomena in Chemical Physics. N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1989. — 328 p.
13. Hammes-Shiffer S. Mixed quantum/classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase. // Advances in Classical Trajectory Methods. — 1998. — v. 3, p. 73–119.
14. Zakn D. & Brickmann J. (1999) Quantum-classical simulation of proton migration in water. Jsr. J. Chem. 39, N 3–4, 463–482.
15. Maiti G., Freund F. Dehydration-related proton conductivity in kaolinite // Clay minerals. — 1981. — 16, № 4. — P. 395–413.
16. Пушкарьова Р.О. Обмін ізотопів водню у глинистих мінералах. Автореферат дисертації. Київ. — 1999. — 19 p.
17. Bailey S.W. Summary and recommendation of the AIPEA Nomenclature committee. Clay Science. — 1979. — 5, № 4. — P. 209–220.
18. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. — 248 с.
19. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water // Applied Clay Science, 2003, v.24, p. 3–9.
20. Bleam W.F. The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. // Applied Clay Minerals. — 1990, 38, p. 527–536.
21. Borkovec M., Jönsson B., Koper G.J.M. Ionization process and proton binding in polyprotic systems: small molecules, proteins, interfaces, and polyelectrolytes. // Surface Colloid Sci., — 2001., 16, p. 99–339.
22. Güven N. Smectites. // Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy. Washington: Min. Soc. Am., — 1991. — vol. 19, — P. 497–559.
23. Gaines, R.V., Skinner H.C.W., Foord E.E., Mason B., Rosenzweig A. Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, 8th Edition. John Wiley & Sons, Inc (ISBN: 0471-19310-0), — 1997, 1872 p.
24. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусманн Дж. Пороодообразующие минералы. — М.: Мир, 1966. т.3. — 317 с.
25. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. — М.: „Высшая школа», 1971. — 608 с.
26. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наукова Думка, 1975. — 352 с.
27. Пушкарева Р.А., Литовченко А.С., Пластинина М.А., Пушкарев А.В., Калиниченко Е.А. Исследование обмена изотопов водорода в глинистых минералах под воздействием гамма-облучения методом ИК-спектроскопии. // Радиохимия, 1999, т.41, № 6, стр. 558–562.
28. R. Pushkareva, E. Kalinichenko, A. Litovchenko, A. Pushkarev, V. Kadochnikov, M. Plastinina Irradiation effect on physic-chemical properties of clay minerals // Applied Clay Science. — 2002. — № 21. — P. 117–123.
29. Wersin P., Curti E., Apello C.A.J. Modelling bentonite — water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. // Applied Clay Science. — 2004. 26, — P. 249–257.
30. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 462 с.
31. Pauling L. The nature of the Chemical bond. - N.-Y.: Cornet University Press, 1960. 644 p.
32. Годовиков А.А. Минералогия. — М.: Недра, 1983. — 647 p.
33. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. — М.: Наука, 1964. — 282 с.

Пушкарёв А.В., Приймаченко В.М. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НТО С ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ

В процессе миграции тритиевой воды через осадочную толщу именно глинистые минералы обеспечивают наиболее эффективное уменьшение концентрации трития в геоинфильтрационном потоке за счет изотопно-водородного обмена между водной и минеральной фазами. Интенсивность и скорость этого процесса определяются доступностью реакционных поверхностей минеральных частиц для молекул НТО, которая, в свою очередь, зависит от структурных и структурно-химических свойств глинистых минералов. На процесс межфазового перераспределения трития также влияют скорость обмена на границе раздела фаз, скорости диффузии трития в разных частях водно-минеральной системы: в порах, в адсорбционном слое, в межслоевой или цеолитной воде и в кристаллической структуре глинистых минералов.

Pushkarev A.V., Priymachenko V.M. INTERACTION BETWEEN HTO AND CLAY MINERALS

These are precisely clay minerals allow the most effective decreasing tritium concentration in the geoinfiltration flow at the expense of hydrogen-isotopes exchange between water and mineral phases during tritium water migration through sedimentary strata. The intensity and velocity of this process depend on the accessibility of reaction surfaces of mineral particles for HTO molecules which in its turn depends on the structural and chemical-structural properties of clay minerals. The exchange velocity on the phases boundary and tritium diffusiveness in the different parts of water-mineral system (interstitial species, interlayer or zeolitic water and crystal structure of clay minerals) also affect on the process of tritium redistribution between different phases.

С.Б. Шехунова, С.Н. Стадниченко
 Институт геологических наук НАН Украины

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ НИЖНЕПЕРМСКОЙ СОЛЕНОСНОЙ ФОРМАЦИИ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

Изучен изотопный состав серы ангидрита (ангидритовых прослоев каменной соли и нерастворимого остатка каменной соли), кизерита и пирита нижнепермской соленосной формации Днепровско-Донецкой впадины. Установленные значения $\delta^{34}S$ в базальном ангидрите и ангидрите прослоев каменной соли составляют 6,5–16,9‰ для никитовской свиты, 7,4–13,2‰ — славянской и 7,1‰ — для краматорской. Изотопный состав серы ангидрита нерастворимого остатка каменной соли изменяется в пределах 8,4–15,3‰, для кизерита нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы $\delta^{34}S = 8,4–8,9‰$, для пирита нерастворимого остатка каменной соли $\delta^{34}S = -8,3‰$. Вверх по разрезу наблюдается постепенное облегчение изотопного состава серы ангидрита прослоев каменной соли от никитовской свиты до краматорской. Сопоставление полученных результатов со значениями $\delta^{34}S$ глобальной кривой изменения изотопного состава серы в фанерозое показывает совпадение основных тенденций изменения $\delta^{34}S$ нижнепермской соленосной формации Днепровско-Донецкой впадины с глобальными закономерностями. Сопоставление изотопного состава серы ангидритовых прослоев и ангидрита нерастворимого остатка свидетельствует о повышенном привносе континентальной (оксидной) серы в никитовский и краматорский бассейны и относительной изолированности славянского бассейна. Значение $\delta^{34}S$ кизерита нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы, содержащей бишофит (краматорская свита), говорит об близости источника серы при образовании как сульфатов кальция на ранних этапах осолонения бассейна, так и сульфатов магния на поздних его стадиях. Степень изотопного облегчения серы в процессе сульфат-редукции относительно исходного морского сульфата составляет 21,2‰.

Введение

Нижнепермская соленосная формация, широко распространенная на территории Днепровско-Донецкой впадины (ДДВ), делится на две субформации: соленосную (никитовская и славянская свиты) и калий-магниеносную (краматорская свита). Соленосная субформация представлена чередованием пластов каменной соли, известняков, аргиллитов, мергелей, ангидритов, галопелитов. Мощность пластов каменной соли достигает 75 м, а всей субформации — до 1200 м [2, 6 и др.]. Калий-магниеносная субформация представлена каменной солью с прослоями ангидритов, засолоненных алевролитов, песчаников и галопелитов, а также калийных и магниевых солей. В разрезе свиты установлены два калиеносных горизонта — хлоридно-сульфатный (карналлит-кизеритовый) и хлоридный (сильвинитовый) — и магниеносный — бишофитовый. В строении субформации выделены шесть циклов, которые начинаются терригенно-соленосными породами или ангидритами, а завершаются мощными соляными пластами. Нижние циклы заканчиваются упомянутыми калиеносными и бишофитовым горизонтами. С отложениями формации генетически и парагенетически связаны месторождения каменной соли, бишофита, рассолов, нефти и газа. Поэтому их исследование имеет большое практическое значение. Кроме того, в связи с такими особенностями пермского этапа развития Земли, как постепенная геократизация, образование глобальных аридных поясов с накоплением значительных объемов солей, установление условий образования последних важно для выяснения общих закономерностей галогенеза в истории Земли.

Геологическое строение, разные аспекты литологии, палеогеографии, минералогии, геохимии отложений нижнепермской соленосной формации в определенной мере изучены, однако их изотопно-геохимические исследования почти не проводились. Известны только две работы В.М. Ковалеви́ча с соавторами, в которых приводятся данные 25 определений изотопного состава серы базальных ангидритов и подстилающей каменной соли [3, 13]. Отложения более поздних стадий осолонения пермского солеродного бассейна до настоящего времени геохимически не охарактеризованы.

Результатов изотопных исследований, касающихся конечных стадий осолонения бассейнов, в литературе очень мало [10, 11, 16]. Вместе с тем определения изотопного состава серы соленосных формаций имеют ключевое значение для выяснения их генезиса. По изотопному составу серы океанического сульфата, являющегося важной общепланетарной константой, значения которой определяются факторами геохимического кругооборота серы, такими как характер континентального стока, количество органического вещества в осадках (связанное с общей биопродуктивностью), концентрация сульфата в океанической воде (связанная с общим водно-солевым составом воды и окислительными свойствами атмосферы) и др., пермский период характеризуется наиболее низкими значениями $\delta^{34}\text{S}$ — около 10‰. Этот минимум настолько уникален, что для его объяснения предлагаются многочисленные гипотезы, как например: 1) мощные выбросы сероводорода из бескислородных поверхностных или приповерхностных водных толщ в связи с резким повышением температуры в результате поступления CO_2 вулканического происхождения, либо под действием гигантских волн в океане, или землетрясений; 2) катастрофические вулканические извержения, секущие осадки или руды, обогащенные сульфидами; 3) выветривание богатых сульфидами осадочных пород в континентальных условиях; 4) выброс мантийной серы в результате падения в океан крупного астероида [12].

Исходя из актуальности исследования изотопного состава серы как для выяснения локальных особенностей накопления вещества формации, так и региональных закономерностей галогенеза и корреляции глобальных изменений изотопного состава, мы поставили цель изучить особенности изотопного состава серы в разрезе нижнепермской соленосной формации ДДВ.

Аналитические методы и методики

Для исследования изотопного состава серы нижнепермской соленосной формации и его особенностей на высших стадиях осолонения бассейна отобраны образцы соленосной (никитовская, славянская свиты) и калий-магниеносной (краматорская свита) субформаций. Отбирался ангидрит из прослоев в каменной соли (см. рис. 1, *a–d*); ангидрит из нерастворимого остатка каменной соли, образовавшейся в разных фациальных условиях (соляно-терригенные образования, мелководная «перистая» каменная соль, «зубовидный» или «шевроновый» галит) (см. рис. 1, *e–l*); ангидрит из нерастворимого остатка каменной соли и каменной соли с примесями полигалита и карналлита; кизерит из нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы в интервалах, которые содержат бишофит (см. рис. 1, *m, y*); пирит из нерастворимого остатка каменной соли.

Все образцы разных типов пород охарактеризованы литологически (определены вещественный и гранулометрический составы, структурно-текстурные особенности, терригенная и водонерастворимая составляющие) с применением методов оптической и электронной (сканирующий микроскоп Jeol-6490 LV с приставками EDS+WDS Oxford instruments) микроскопии, гранулометрического (лазерный анализатор размера частиц Mastersizer 2000) и рентген-дифрактометрического анализа; для характеристики стадии сгущения рассола выполнено определение содержания брома (см. таблицу).

Мономинеральные фракции сульфатов и дисульфидов были получены путем растворения больших образцов солей в бидистиллированной воде, разделения нерастворимых остатков на фракции и отбора под бинокулярным микроскопом. Чистота выделенных минералов контролировалась рентгеновским и SEM EDS-WDS анализами. Морфология зерен сульфатов и дисульфидов свидетельствует об их аутигенности (см. рис. 1, *m–m*).

Определение изотопного состава серы выполнено в лаборатории изотопной геохимии Института геохимии окружающей среды НАН Украины Ю.Н. Демиховым на масс-спектрометре МИ-1201В (п/о «Электрон», г. Сумы, Украина) относительно внутреннего стандарта пирротина. В качестве контрольных образцов использованы троиллит Сихотэ-Алинского метеорита ($\delta^{34}\text{S}$ — 0‰) и сульфат Индийского океана ($\delta^{34}\text{S}$ — +20,0‰). Доверительный интервал единичного измерения $\delta^{34}\text{S}$ равен $\pm 0,5\%$. Для выделения серы из кизерита 100 мг перемолотого в порошок в агатовой ступке образца растворяется в бидистиллированной горячей воде. После полного растворения сульфатов раствор

фильтруется, и с помощью BaCl_2 и HCl осаждается BaSO_4 . Осадок промывается дистиллированной водой до устранения хлоридов и высушивается. Порошок BaSO_4 дополнительно очищается прокаливанием при температуре 500°C . Сера сульфатов, в том числе и BaSO_4 переводилась в сульфид восстановлением с железом. Полученный спек, содержащий сульфид железа, обрабатывался HCl , выделяющийся сероводород реагировал с кадмий ацетатом с образованием сульфида кадмия. Чтобы получить SO_2 из сульфидов для измерения отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, применялась методика окисления сульфидов в присутствии окиси меди.

Основные изученные литотипы пород нижнепермской соленосной формации

Пермская соленосная формация ДДВ охарактеризована по результатам исследований нерастворимого остатка каменной соли, каменной соли с прослоями карналлит-кизеритовыми, каменной соли с включениями полигалита и карналлита, терригенно-соляных, ангидритовых пород никитовской, славянской (ассельский ярус) и краматорской (сакмарский ярус) свит в пределах Кобзевской, Чутовской, Натальинской, Марьяновской, Ланновской и Новоподольской структур.

Ниже охарактеризованы основные изученные литотипы пород формации.

1. Неяснослоистый ангидрит, заместивший гипс, сероцветный.

Текстура породы неяснослоистая с элементами нодулярной, структура мелкозернистая. Наиболее характерный признак породы — шатровые элементы («teepee» textures), связанные с процессами гидратации-дегидратации при переходе гипс-ангидрит. Образование литотипа отвечает стабильным условиям осадкообразования в бассейне, достигшем сульфатной стадии осолонения.

Типичные образцы 7/08, 11/08 (скв. Кобзевская-50) (рис. 1, з, д).

2. Тонкослоистый ангидрит, сероцветный.

Текстура породы, представленной слоистым мелкозернистым, образованным по гипсу, ангидритом, тонкослоистая с элементами волнистой, нодулярной. Мощность отдельных пластов 1–4 мм; сложены молочно-белым ангидритом с незначительной (2–8%) примесью глинисто-карбонатного материала, присутствие которого и обуславливает окраску прослоев в разные оттенки серого цвета. В отдельных прослоях чистого ангидрита наблюдаются элементы градиционных изменений размера зерен (кристаллов) от 200 до 20 μm ; в других — элементы нодулярного строения.

Текстурные особенности строения породы — невыдержанность прослоев, элементы волнистого и нодулярного строения — свидетельствуют об относительно мелководных условиях образования породы и значительных диагенетических и раннекатагенетических преобразованиях.

Типичный образец 43/08 (скв. Кобзевская-52) (рис. 1, а).

3. Слоистый ангидрит с примесями карбонатно-терригенного вещества, сероцветный.

Особенностью этого литотипа является присутствие трех типичных текстурных элементов породы: нодулярного (или как его еще называют нодулярно-мозаичного, флазерного, типа «chicken wire» (мелкоячеистой сетки)) ангидрита тонкой невыдержанной волнообразной слоистости, обусловленной неравномерным распределением карбонатного и, в меньшей мере, терригенного вещества в ангидрите и энтеролитовых образований. Формирование породы с указанными текстурами происходило в условиях смены временного пересыхающего водоема мелководным.

Типичный образец 101/08 (скв. Ланновская 305, №1/2) (рис. 1, в)

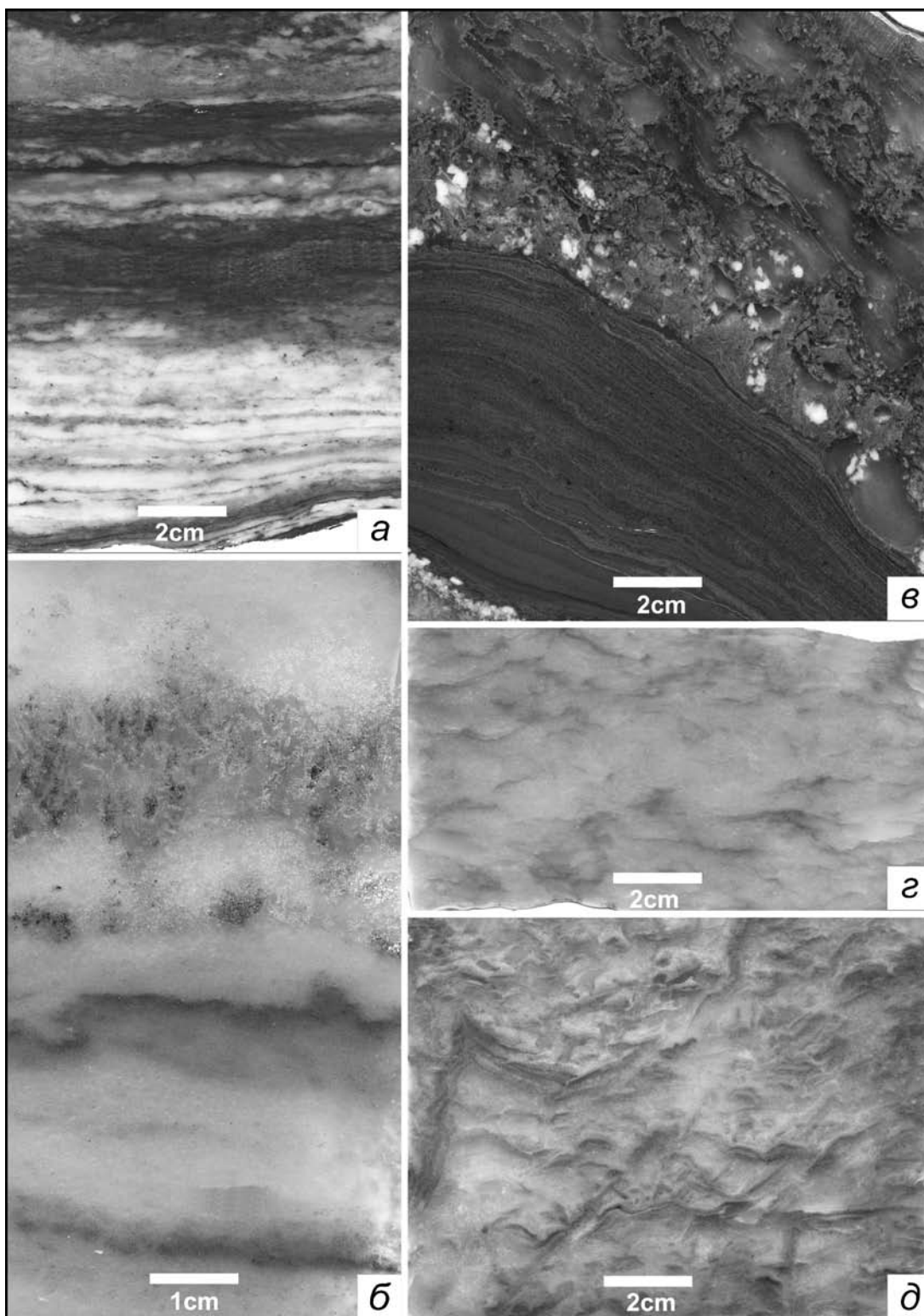


Рис. 1. Основные литотипы ангидрита нижнепермской соленосной формации ДДВ: *a* — тонкослоистый ангидрит скв. Кобзевская-52, №43/08 (гл. 3208–3216 м) P_1 никитовская свита; *б* — слоистый ангидрит с ангидрит-галитовыми гнездами и проявлениями доломитизации, скв. Марьяновская-50, №81/08 (гл. 2790–2797 м) P_1 славянская свита; *в* — слоистый ангидрит с примесями карбонатно-терригенного вещества, скв. Ланновская-305, №101/08 (1–2) (гл. 3555–3562 м) P_1 никитовская свита; *г* — неяснослоистый ангидрит, заместивший гипс, скв. Кобзевская-50, №7/08 (гл. 2733–2740 м) P_1 славянская свита; *д* — неяснослоистый ангидрит, заместивший гипс, скв. Кобзевская-50, №11/08 (гл. 2765–2770 м) P_1 славянская свита.

4. Слоистый ангидрит с ангидрит-галитовыми гнездами и проявлениями доломитизации, сероцветный.

Характерной особенностью породы является четкая слоистость ангидрита, градационно-слоистая микротекстура прослоев, имеющих мощность до 3 см, их структура от мелко- до тонкозернистой, присутствие субидiomорфных таблитчатых кристаллов целестина размером до 100–120 μm пойкилитовой микроструктуры, наличие идиоморфных кристаллов пирита и прослоев ангидрита, который замещает гипс и имеет четкие текстурные признаки донного роста при относительно глубоководных условиях стадии постепенного осолонения бассейна.

Типичный образец 81/08 (скв. Марьяновская-50) (рис. 1, б).

5. «Травянистый» гипс, замещенный галитом и ангидритом, сероцветный (бесцветный).

Представлен каменной солью слоистой текстуры, которая состоит из пластов галита мощностью от 5 до 10 см и ангидритово-глинистых мощностью до 3 мм. Структура слоев галита гигантокристаллическая, неизометричнозернистая (зерна/кристаллы галита удлинены в направлении оси L2, коэффициент удлинения 1:3–1:10, средний размер зерен 1х6 см), зерна ориентированы субвертикально. Сростки субпаралельных узких удлиненных кристаллов образуют травянистоподобные пласты. Микроструктура зерен/кристаллов галита стекловидная. Галит прозрачный. Микротекстура прослоев с элементами сотовой, которая обусловлена «присыпкой» мелких ангидритовых игл на поверхности зерен/кристаллов галита, образующих футляры на кристаллах.

Глинистые и ангидрит-глинистые прослои представлены псаммо-пелитовым хомогенно-терригенным материалом, перекрывают слои галита и имеют четкие границы.

Водонерастворимый остаток в каменной соли составляет до 15%, в прослоях галита — до 5%.

Содержание Br^- в каменной соли — 100 ppm.

Гранулометрический состав водонерастворимого остатка каменной соли (глинистой фракции $<100 \mu\text{m}$): $<1 \mu\text{m}$ — 5%, 1–10 μm — 55%, 10–100 μm — 40%.

Образование породы этого литотипа отвечает стадии осаждения сульфатов в условиях «себхи». Рост гигантских кристаллов гипса ориентированной травянистой текстуры происходит при условии притока вод морского типа, незначительное содержание терригенной (глинистой) составляющей в породе свидетельствует о подавленном континентальном влиянии [9]. Дальнейшее осолонение рапы бассейна привело к осаждению галита; проникновение насыщенных растворов в слабо литифицированные осадки на стадии седиментогенеза — раннего диагенеза привело к замещению гипса галитом и ангидритом.

Типичный образец 45/90 (скв. Натальинская-632) (рис. 1, в).

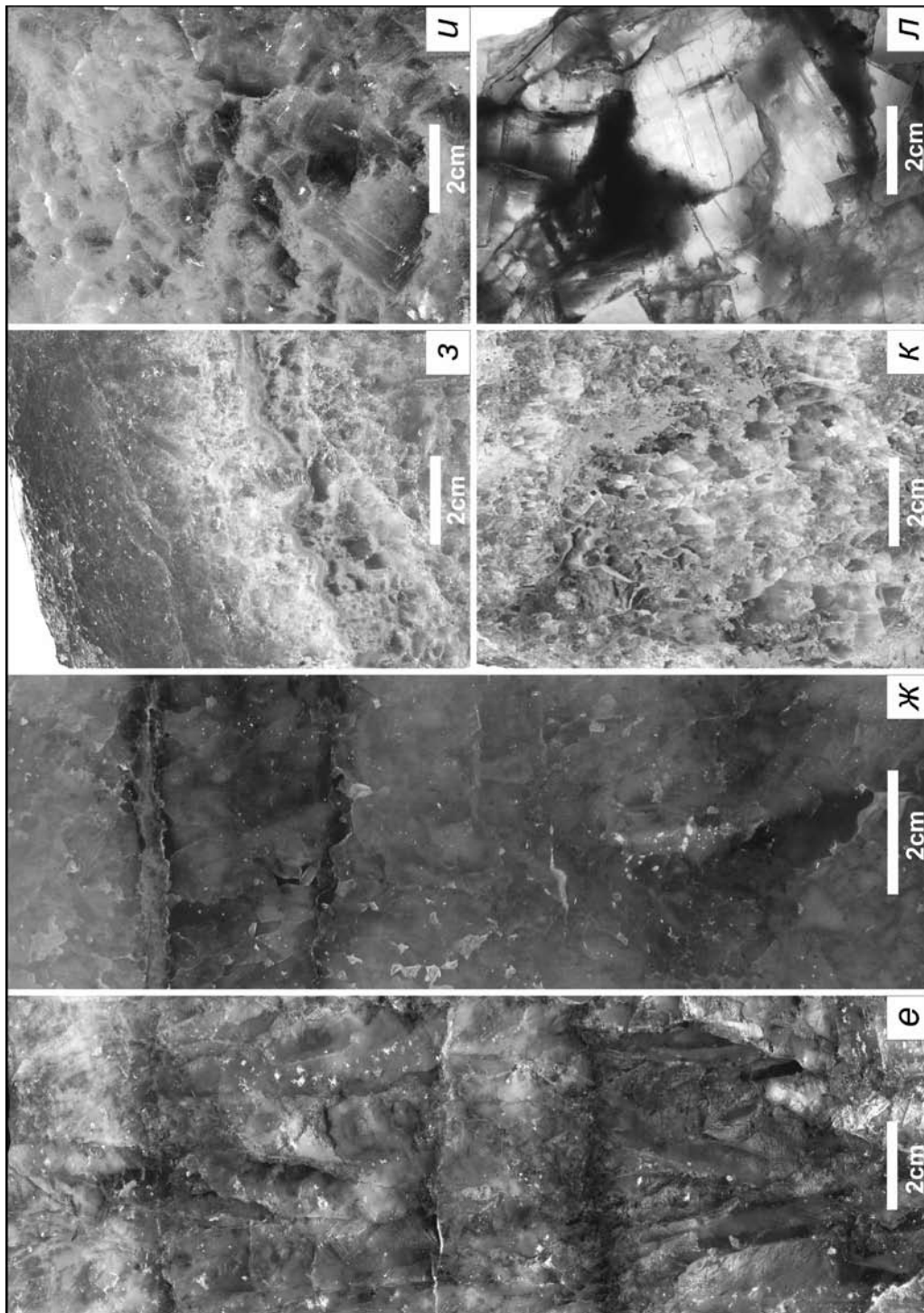


Рис. 1 (e-л, продолжение). Основные литотипы каменной соли нижнепермской соленосной формации ДДВ: e — «травянистый» гипс, замещенный галитом и ангидритом, скв. Натальинская-632, №45/90 (гл. 2822–2828 м) P₁ славянская свита; ж — «зубовидный» («шевронный») галит, скв. Натальинская-632, № 44/90 (гл. 2822–2828 м) P₁ славянская свита; з — слоистая каменная соль с прослоями сульфатных пород, скв. Новоподольская-2, №4/00 (гл. 2266–2274 м) P₁ краматорская свита; и — неяснослоистая каменная соль, слабозагрязненная терригенно-сульфатным веществом, скв. Кобзевская-50, №3/08 (гл. 2727–2733 м) P₁ славянская свита; к — пятнистая красноцветная каменная соль, сильнозагрязненная терригенно-сульфатной примесью, скв. Новоподольская-2, №10/00 (гл. 2282–2290 м) P₁ краматорская свита; л — гигантокристаллическая до шпатовой каменная соль с беспорядочно размещенным по границам кристаллов сульфатным веществом, скв. Марьяновская-50, №82/08 (гл. 2790-2797 м) P₁ славянская свита.

6. «Зубовидный» («шевронный») галит, сероцветный.

Представлен преимущественно бесцветной, кое-где молочно-белой (на участках, обогащенных газово-жидкими включениями), полупрозрачной, непрозрачной каменной солью слоистой текстуры, состоящей из пластов галита мощностью от 3–5 до 10–15 см и глинисто-ангидритовых мощностью до 5 мм. Структура слоев галита крупно-, гигантокристаллическая, неизометричнозернистая (зерна/кристаллы галита удлинены в направлении вершины куба, коэффициент удлинения 1:2–1:5, средний размер зерен 1х4 см), зерна ориентированы субвертикально. Микротекстура зерен/кристаллов галита первично-седиментационная, зональная.

Глинисто-ангидритовые прослои представлены псаммитовым хомогенным (ангидрит, полигалит) и пелитовым (иллит, хлорит, хлорит-монтмориллонит, иллит-монтмориллонит, кварц, ангидрит, полигалит) материалом, перекрывают слои «зубовидного» галита и имеют резкие границы, которые иногда срезают отдельные вершины кристаллов галита.

Содержание Br^- в каменной соли — 60 ppm.

Гранулометрический состав водонерастворимого остатка каменной соли (глинистой фракции <100 μm): <1 μm — 5%, 1–10 μm — 75%, 10–100 μm — 20%.

Водонерастворимый остаток каменной соли составляет до 8%, прослоев галита — до 2,5%.

Образование породы этого литотипа мы связываем с кристаллизацией галита из донной рапы на дне солеродного бассейна, в который периодически поступали менее концентрированные растворы морского типа, что приводило к формированию сульфатных прослоев [9].

Типичные образцы 42/90, 44/90 (рис. 1, *ж*), 48/90 (скв. Натальинская 632).

7. Неяснослоистая каменная соль красноцветная, слабо загрязненная терригенно-сульфатным веществом (содержание слабо водорастворимого остатка — до 3%).

Особенностью этого литотипа является почти беспорядочное расположение красноцветного терригенно-сульфатного вещества на верхних краях субидиоморфных бесцветных прозрачных, реже матовых зерен/кристаллов галита, который на отдельных участках породы образует элементы сетчатой, узловатой микротекстуры, разномзернистая (от мелко- до весьма крупномзернистой) неориентированная структура и стекловидная (70–90%), седиментационная («перистые» фрагменты, 10–30%) микроструктура галита.

Содержание Br^- в каменной соли: 3/08 — 180 ppm; 24/00 — 60 ppm.

Образование породы происходило при слабом проявлении волнений в относительно глубоководных условиях [9 и др.].

Типичные образцы 3/08 (скв. Кобзевская-50) (рис. 2, *и*), 24/00 (скв. Новоподольская-2).

8. Гигантокристаллическая до шпатовой каменная соль с беспорядочно размещенным по границам кристаллов сульфатным веществом (содержание слабо растворимого остатка — до 3%).

Микроструктура кристаллов галита стекловидная, пойкилитовая (микроскопические включения других минеральных фаз).

Содержание Br^- в каменной соли — 160 ppm.

Образование породы связано с относительно глубоководными условиями, которые нивелируют суточные колебания концентрации растворов и/или с диагенетическими процессами перекристаллизации и отгонки примесей [9 и др.].

Типичный образец 82/08 (скв. Марьяновская-50) (рис. 1, *л*).

9. Пятнистая красноцветная каменная соль, сильно загрязненная терригенно-сульфатным веществом (содержание — до 10%).

Характерными признаками литотипа являются пятнистая текстура породы, обусловленная незакономерным расположением скоплений красноцветного соляно-глинистого вещества и «гнезд» зерен чистого прозрачного галита, преимущественно крупнозернистая структура, стекловидная микроструктура.

Содержание Br^- в каменной соли — 10 ppm.

Гранулометрический состав водонерастворимого остатка каменной соли (глинистой фракции $<100 \mu\text{m}$): $<1 \mu\text{m}$ — 3%, $1-10 \mu\text{m}$ — 38%, $10-100 \mu\text{m}$ — 59%.

Порода формируется в условиях неглубокого солеродного бассейна, который испытал значительный привнос континентального материала; современный облик она приобрела на стадии диагенеза и подстадии начального катагенеза.

Типичный образец 10/00 (скв. Новоподольская-2) (рис. 1, к).

10. Слоистая каменная соль с прослоями сульфатных пород, сероцветная.

Каменная соль слоистой текстуры, обусловленной как изменением вещественного состава (присутствие белых невыдержанных волнистых прослоев сульфатного и карбонатно-сульфатного вещества мощностью до 5 мм), так и структурными особенностями галита. Галит средне-, крупнозернистый, очень крупнозернистый (размер зерен от 2 до 6 мм), гипидиоморфный бесцветный полупрозрачный, непрозрачный образует прослой мощностью до 2 см; содержит прослой галита крупнозернистого, со слабо выраженной ориентированной микротекстурой, мощностью до 3 см. Микроструктура зерен галита стекловидная, пойкилитовая, чрезвычайно редко с элементами седиментационной.

Содержание Br^- в зернах галита — 70 ppm.

Порода принадлежит к образованиям относительно глубоководным.

Типичный образец 4/00 (скв. Новоподольская-2) (рис. 1, з).

11. Слоистая карналлит-галит-кизеритовая порода.

Порода неяснослоистая белая с бледным голубоватым и розовым оттенком, сахароподобная. Кизерит образует идиоморфные кристаллы размером до $150 \mu\text{m}$. Традиционно кизерит рассматривается как раннедиагенетическое образование, являющееся результатом замещения ангидрита и полигалита под действием сульфатных седиментационных вод.

Содержание Br^- в образце 17/00 (109) — 90 ppm; в образце 17/00 (110) — 1250 ppm.

Образование породы происходило в солеродном бассейне, достигшем стадии осаждения магниевых солей.

Типичные образцы 17/00 (109) (скв. Новоподольская-2) (рис. 1, м), 17/00 (110) (скв. Новоподольская-2).

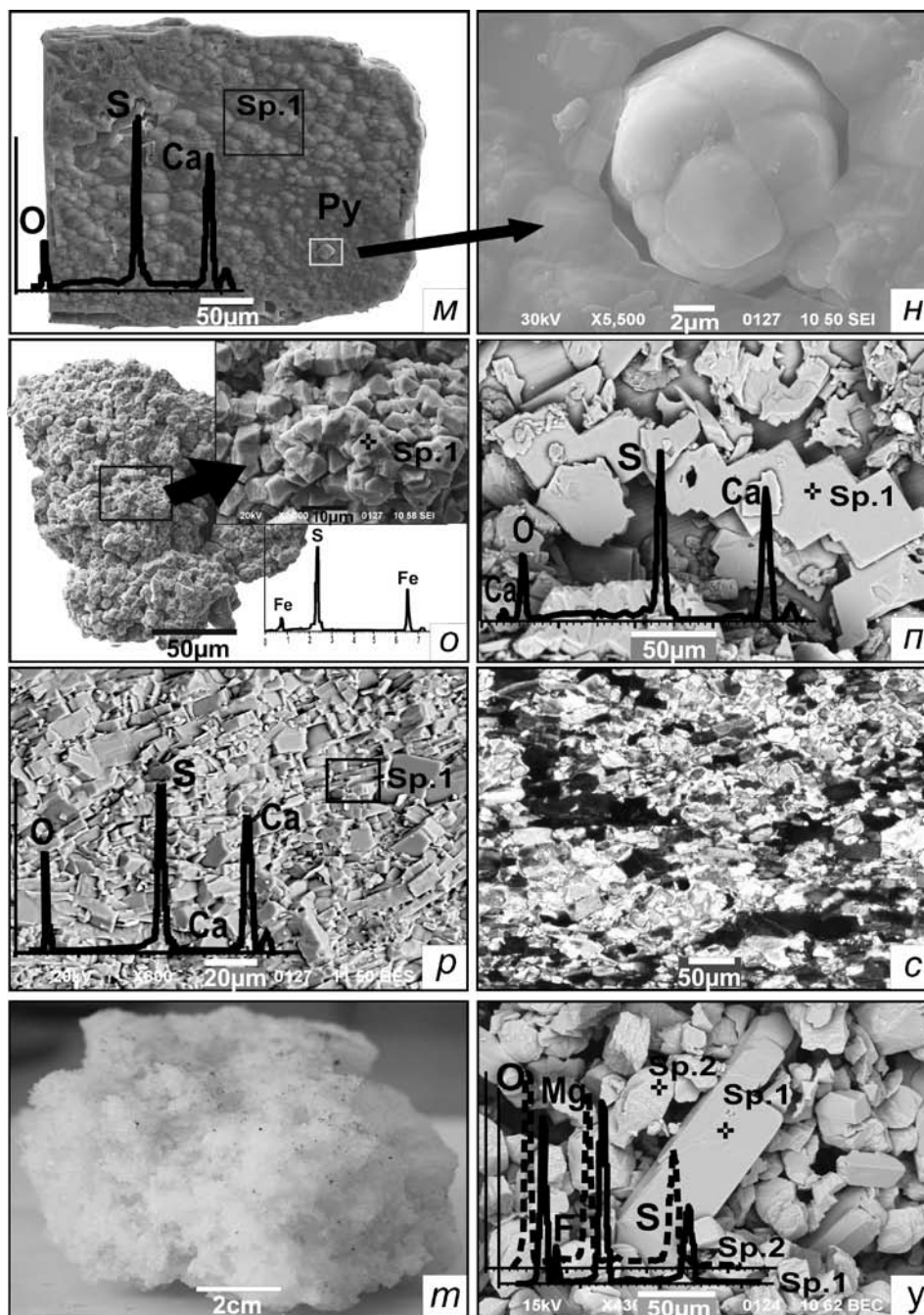


Рис. 1 (м-у, продолжение). Электронномикроскопические снимки нерастворимого остатка исследуемых образцов: *м* — фрагмента зерна ангидрита нерастворимого остатка каменной соли (изображение во вторичных электронах), скв. Натальинская-632 №45/90 (гл. 2822–2828 м) Р₁ славянская свита; *н* — увеличенный фрагмент рис. 2. *м* — пирит в зерне ангидрита; *о* — агрегат пирита нерастворимого остатка каменной соли (изображение в отраженных электронах), скв. Натальинская-632 №45/90 (гл. 2822–2828 м) Р₁ славянская свита; *п* — ангидрит нерастворимого остатка каменной соли (изображение в отраженных электронах), скв. Марьяновская-50 №82/08 (гл. 2790–2797 м) Р₁ славянская свита; *р* — строение серого нодулярного мозаичного ангидрита, слагающего прослой в каменной соли (изображение в отраженных электронах), скв. Ланновская-305 №101/08 (2) (гл. 3555–3562 м) Р₁ никитовская свита; *с* — шлиф нодулярного мозаичного ангидрита развитого по гипсу (ориентированная структура) с очагами доломитизации, николи скрещены, №101/08 (2); *т* — общий вид карналлит-кизеритовой породы, скв. Новоподольская-2 №17/00 (109) (гл. 2322–2330 м) Р₁ краматорская свита; *у* — кизерит нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы (изображение в отраженных электронах), №17/00 (109).

Изотопный состав серы нижнепермской соленосной формации ДДВ: результаты исследований и их обсуждение

Результаты изотопных исследований приведены в таблице и сопоставлены с глобальной кривой значений изотопного состава серы морских (океанических) сульфатов (см. таблицу, рис. 2).

Таблица. Результаты исследований изотопного состава серы нижнепермской соленосной формации ДДВ

№ п/п	Площадь, Скв., № образца	Глубина, м	Содержание Vg^- , ppm	Изотопный состав серы относительно метеоритного стандарта, $\delta^{34}\text{S}\%$			
				Ангидрит прослой	Ангидрит н.о. соли	Кизерит н.о. породы	Пирит н.о. соли
Краматорская свита P_1							
1.	Новоподольская 2, №1/00	2250–2258	90,0	+7,1			
2.	Новоподольская 2, №2/00	2250–2258	60,0		+8,4		
3.	Новоподольская 2, №4/00	2266–2274	70,0		+9,2		
4.	Новоподольская 2, №9/00	2274–2282	110,0 70,0		+9,1		
5.	Новоподольская 2, №10/00	2282–2290	10,0		+12,8		
6.	Новоподольская 2, №11/00 (низ)	2282–2290	20,0		+15,3		
7.	Новоподольская 2, №14/00 (низ)	2298–2306	150,0		+9,2		
8.	Новоподольская 2, №17/00 (109)	2322–2330	90,0			+8,4	
9.	Новоподольская 2, №17/00 (110)	2322–2330	1250,0			+8,9	
Славянская свита P_1							
10.	Кобзевская 50, №3/08	2727–2733	180,0		+11,6		
11.	Кобзевская 50, №7/08	2733–2740		+13,2			
12.	Кобзевская 50, №11/08	2765–2770	60,0	+13,1			
13.	Натальинская 632, №42/90	2710–2724		+12,6			
14.	Натальинская 632, №44/90	2822–2828			+10,2		
15.	Натальинская 632, №45/90	2822–2828	100,0		+8,8		
16.	Натальинская 632, №45/90	2822–2828	100,0				-8,3
17.	Натальинская 632, №48/90	2927–2928	60,0	+12,6			
18.	Марьяновская 50, №81/08	2790–2797	160,0	+7,4			
19.	Марьяновская 50, №82/08	2790–2797	160,0		+8,4		

№ п/п	Площадь, Скви., № образца	Глубина, м	Содержание Br^- , ppm	Изотопный состав серы относительно метеоритного стандарта, $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$			
				Ангидрит прослой	Ангидрит н.о. соли	Кизерит н.о. породы	Пирит н.о. соли
	Никитовская свита P_1						
20.	Новоподольская 2, №24/00	2618–2626	60,0		+11,3		
21.	Новоподольская 2, №25/00	2626–2631		+9,2			
22.	Кобзевская 52, №43/08	3208–3216	110,0	+16,9			
23.	Лановская 305 №101/08 (1) розовый	3555–3562	30,0	+8,3			
24.	Лановская 305, №101/08 (2) серый	3555–3562		+6,5			

Для $\delta^{34}\text{S}$ ангидрита из мощных прослоев в каменной соли на разных этапах накопления формации установлены такие значения: никитовская свита — 9,2–16,9‰, славянская — 7,4–13,2‰, краматорская — 7,1‰. Вверх по разрезу прослеживается постепенное облегчение изотопного состава.

Полученные результаты сопоставимы с опубликованными В. М. Ковалевичем данными довольно узкого диапазона $\delta^{34}\text{S}$ — 11,77–13,76‰ для ангидрита никитовской (12,56–13,36‰), славянской (11,77–13,76‰), краматорской (11,97–12,63‰) свит; А. А. Махначем для серы из пластов ангидрита Припятского прогиба (аналогов краматорских) определено $\delta^{34}\text{S}$ — $+13,12 \pm 0,07\text{‰}$.

Как видно из приведенных данных, $\delta^{34}\text{S}$ ангидрита из нерастворимого остатка каменной соли от никитовской до краматорской свиты имеет тенденцию к постепенному облегчению: никитовская свита $\delta^{34}\text{S}$ — 9,2–11,3‰; славянская свита $\delta^{34}\text{S}$ — 8,4–11,6‰; краматорская свита $\delta^{34}\text{S}$ — 7,1–9,2‰, значения $\delta^{34}\text{S}$ кизерита из нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы, содержащей бишофит (краматорская свита), составляют 8,4–8,9‰ и также попадают в этот интервал. Это свидетельствует о близости источника серы при образовании как сульфатов кальция на ранних этапах осолонения бассейна, так и сульфатов магния на поздних стадиях. Близость значений $\delta^{34}\text{S}$ для разных стадий осолонения можно трактовать и как следствие образования сульфатов в условиях слабоизолированного бассейна.

Установлены особенности изотопного состава $\delta^{34}\text{S}$ для разных литофациальных типов пород формации. Ангидритовые породы глубоководных литофаций характеризуются значениями $\delta^{34}\text{S}$ +13,1...13,2‰, т.е. максимально приближаются к данным, полученным другими авторами рис. 1 [3, 16].

Выдержанность значений $\delta^{34}\text{S}$ в пределах бассейна свидетельствует о наследованном изотопном составе серы этапа садки в морских условиях на всей территории ДДВ.

Интересные данные получены при сравнении изотопного состава серы ангидрита из нерастворимого остатка каменной соли и прослоев. Например, в парах образцов славянских образований Кобзевской площади $\delta^{34}\text{S}$ ангидрита нерастворимого остатка и ангидритового прослоя имеет значение +11,6 и +13,2‰, соответственно, т.е. сера сульфата стадии садки галитана 2,1‰ легче серы исходного морского сульфата. Похожая закономерность установлена и для славянских образований Натальинской площади, где $\delta^{34}\text{S}$ пластового ангидрита больше $\delta^{34}\text{S}$ ангидрита нерастворимого остатка на 2,4–3,6‰. Для краматорских и никитовских отложений формации наблюдается противоположная закономерность: $\delta^{34}\text{S}$ серы ангидрита нерастворимого остатка больше такового серы ангидритовых прослоев на 1,0–2,1‰. Такие соотношения изотопного состава серы ангидрита из прослоев и рассеянного в каменной соли раскрывают разные условия соленакпления и влияния на фракционирование изотопов таких факторов, как бактериальная сульфат-редукция в условиях открытого бассейна и бассейна с ограниченным притоком и/или поступлением в бассейн легкой серы с поверхностными водами, содержащими продукты окисления пирита. М. Raabi B. Spiro [14] экспериментально показали, что первичные неизмененные

минералы, образующиеся на поздних стадиях осолонения бассейна в результате эвапоритового кристаллизационного фракционирования, приобретают сниженные на 2‰ значения $\delta^{34}\text{S}$ относительно базального сульфата (гипса или ангидрита). По данным Н. Strauss [15], снижение значений $\delta^{34}\text{S}$ на 4‰ характерно для сульфатов в изгалита калийно-магниевых фаций, которые отвечают поздним стадиям осолонения бассейнов.

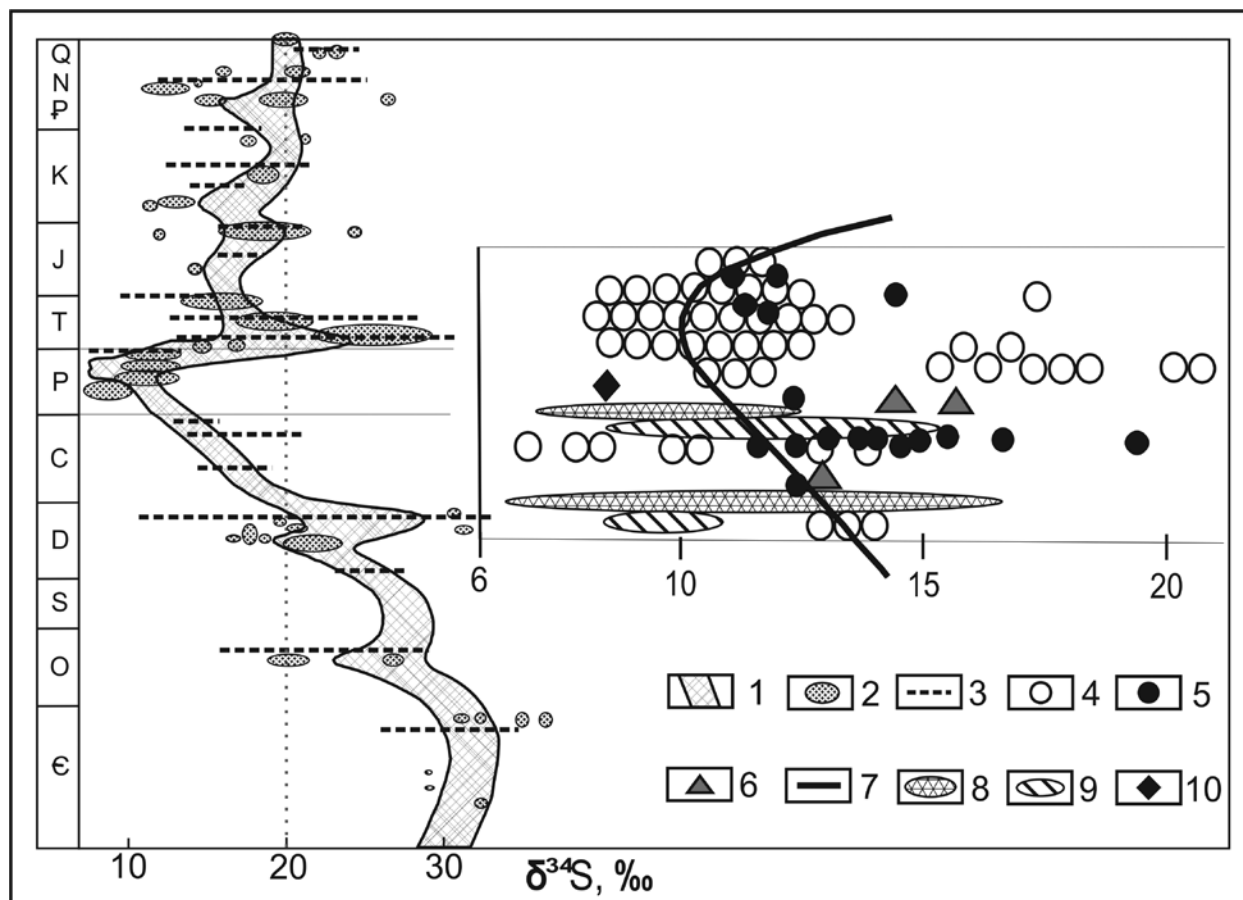


Рис. 2. График изменения изотопного состава серы фанерозойских эвапоритов: 1 — наиболее вероятный изотопный состав сульфатной серы фанерозойских океанов [1; 8 по 7]; 2 — изотопный состав серы в конкретных проявлениях эвапоритов [4 по 1]; 3 — изотопный состав серы фанерозойских эвапоритов [15 по 1]; 4 — изотопный состав серы в сульфатах пермских эвапоритов (гипс—ангидрит) [5]; 5 — изотопный состав серы нижнепермских эвапоритовых формаций Предуралья и ДДВ (базальный ангидрит и ангидрит нерастворимого остатка каменной соли подстилающих слоев) [3]; 6 — изотопный состав серы ангидрита нерастворимого остатка каменной соли сакмарской свободской свиты Припятского прогиба [16]; 7 — предполагаемая кривая вариации изотопного состава серы в Мировом океане в перми [5]; 8 — новые данные изотопного состава серы в сульфатах нижнепермских эвапоритов ДДВ (базальный ангидрит и ангидритовых прослоев каменной соли); 9 — новые данные изотопного состава серы в сульфатах нижнепермских эвапоритов ДДВ (ангидрит водонерастворимого остатка каменной соли); 10 — новые данные изотопного состава серы в сульфатах нижнепермских эвапоритов ДДВ (кизерит нерастворимого остатка карналлит-кизеритовой породы).

Близкие значения установлены для ангидрита нерастворимого остатка каменной соли слоистой текстуры с хемогенными прослоями: $\delta^{34}\text{S} = +10,2\text{‰}$. Полученные повышенные значения $\delta^{34}\text{S} = +15,3\text{‰} - 16,9\text{‰}$ для ангидрита прослоев нерастворимого остатка каменной соли некоторых образцов (обр. 43/08, скв. Кобзевская-52; обр. 11/00, скв. Новоподольская-2) мы связываем с примесью веществ верхнедевонских соляных штоков, которые выходили на нижнепермскую поверхность, растворялись и были вовлечены в новый цикл соленакопления.

Для образцов скв. Натальинская-632 из интервала глубин 2822–2828 м, отвечающего славянскому этапу развития солеродного бассейна, в нерастворимом остатке каменной соли с примесями карналлита установлен изотопный состав серы в ангидрите и дисульфиде железа, имеющий значения $\delta^{34}\text{S}$ соответственно +8,8 и –8,3‰; $\delta^{34}\text{S}$ прослоев ангидрита, характеризующий состав серы морского сульфата, для славянского бассейна равен 12,9‰. То есть степень изотопного облегчения серы пирита в процессе сульфат-редукции относительно исходного морского сульфата составляет 21,2‰, а относительно ангидрита, образовавшегося одновременно с пиритом в условиях закрытой гидрологической системы лагуны (рапа в которой приближалась к стадии садки калийно-магниево-хлоридных солей) и/или на более поздних стадиях литогенеза — 17,1‰.

Анализ полученных значений изотопного состава серы указывает на тенденцию к снижению содержания тяжелого изотопа вверх по разрезу формации, а также на цикличность колебаний изотопного состава, отвечающую цикличности осадконакопления разного порядка с тенденцией к облегчению изотопного состава серы в каждом из циклов. Эти закономерности мы связываем с увеличением континентального влияния при накоплении более поздних образований формации и с периодической изолированностью бассейнов соленакопления.

Заключение

Сравнение изотопного состава серы из прослоев ангидрита разных фациальных типов, сульфатов и сульфидов нерастворимого остатка каменной соли разных циклов соленакопления свидетельствует, что процессы седиментогенеза и постседиментационные преобразования в значительной мере влияли на фракционирование изотопов серы.

Сопоставление полученных результатов с значениями $\delta^{34}\text{S}$ глобальной кривой изменения изотопного состава серы в фанерозое показывает совпадение основных тенденций изменения изотопного состава серы нижнепермской соленосной формации ДДВ с глобальными закономерностями.

Вверх по разрезу наблюдается постепенное облегчение изотопного состава серы ангидрита из прослоев каменной соли на разных этапах накопления формации: $\delta^{34}\text{S}$ никитовской свиты — 9,2–16,9‰, славянской — 7,4–13,2‰, краматорской — 7,1‰.

Сопоставление изотопного состава серы ангидритовых прослоев и ангидрита нерастворимого остатка свидетельствует о повышенном привносе континентальной (оксидной) серы в никитовский и краматорский бассейны и относительной изолированности славянского бассейна.

Степень изотопного облегчения серы пирита в процессе биогенной сульфат-редукции относительно исходного морского сульфата составляет 21,2‰.

Авторы благодарны сотрудникам Института геохимии окружающей среды НАН Украины и МЧС Украины Ю.Н. Демихову и З.Н. Кравчук за выполненные исследования изотопного состава серы.

1. Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др. Изотопные признаки условий накопления и преобразования соленосных пород нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. Сообщ. 1. Изотопный состав серы // Литология и полез. ископаемые. — 2006 — № 1. — с. 96–110.
2. Галогенные формации северо-западного Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины / С.М. Корневский, В.П. Бобров, К.С. Супрунюк, Д.П. Хрущов — М.: Недра, 1968. — 238 с.
3. Ковалевич В.М., Вітик М.О. Кореляція ізотопного складу сірки і кисню евапоритів з хімічним складом розсолів евапоритових басейнів фанерозою // Доп. НАН України. — 1995. — № 3. — С. 84–86.
4. Нильсен Х. Модельные оценки баланса изотопов серы в древних океанах // Докл. I Междунар. геохим. конгр. — М., 1973. — Т. 4. Кн. 1. — С. 127–140.
5. Нильсен Г. Изотопы серы // Изотопная геология. — М.: Недра, 1984. — С. 297–331.
6. Хрущов Д.П. Літологія і калієносність соляних відкладів Дніпровсько-Донецької западини. — К.: Наук. думка, 1974. — 160 с.
7. Botrell S.H., Newton R.J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes // Earth-Science Reviews. — 2006. — Vol. 75. — P. 59–83.
8. Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R. et al. The age curves for sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // Chemical geology. — 1980. — Vol. 28. — P. 199–260.

9. Evaporites through space and time / Ed. B.S. Schreiber, S. Lugli and M. Babel / Geological Society special publication. — 2007. — № 285. — 373 p.
10. Hriniv S., Parafiniuk J., Peryt T. Sulphur isotopic composition of K-Mg sulphates of the Miocene evaporates of the Carpathian Foredeep, Ukraine // Schreiber B.C., Lugli S., Babel M. (eds) Evaporites Through Space and Time. Geological Society, London Special Publication, 285. — 2007. P. 265–273.
11. Holser W.T., Kaplan J.R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates // Chemical geology. — 1966. — Vol. 1. — P. 93–135.
12. Kaiho K., Kajiwa Y., Chen Z-Q., Gorjan P. A sulfur isotope event at the end of the Permian // Chemical geology. — 2006. — Vol. 235. — P. 33–47.
13. Kovalevych V.M., Peryt T.M., Carmona V. et al. Evolution of Permian seawater: evidence from fluid inclusions in halite. — N. Jb. Miner. Abh. (178): 027–062; Stuttgart.
14. Raab M., Spiro B. Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization // Chemical geology. — 1991. — Vol. 86. — P. 323–333.
15. Strauss H. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. — 1997. — Vol. 132. — P. 97–118.
16. Vysotskiy E.A., Makhnach A.A., Peryt T.M. et al. Marine and continental Lower Permian evaporates of the Prypiac' Trough (Belarus) // Sedimentary Geology. — 2004. — Vol. 172. — P. 211–222.

Шехунова С.Б., Стадніченко С.М. ОСОБЛИВОСТІ ІЗОТОПНОГО СКЛАДУ СІРКИ НИЖНЬОПЕРМСЬКОЇ СОЛЕНОСНОЇ ФОРМАЦІЇ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ

Визначений ізотопний склад сірки ангідриту (ангідритових прошарків кам'яної солі і нерозчинного залишку кам'яної солі), кізериту та піриту нижньопермської соленосної формації Дніпровсько-Донецької западини. Встановлені значення $\delta^{34}\text{S}$ для базального ангідриту і ангідриту прошарків в кам'яній солі становлять $\delta^{34}\text{S} = 6,5\text{--}16,9\text{‰}$ (микитівська світа), $\delta^{34}\text{S} = 7,4\text{--}13,2\text{‰}$ (слов'янська світа), $\delta^{34}\text{S} = 7,1\text{‰}$ (краматорська світа). Ізотопний склад ангідриту нерозчинного залишку кам'яної солі змінюється в межах $8,4\text{--}15,3\text{‰}$; значення $\delta^{34}\text{S}$ для кізериту нерозчинного залишку карналіт-кізеритової породи — $\delta^{34}\text{S} = 8,4\text{--}8,9\text{‰}$; значення $\delta^{34}\text{S}$ для піриту нерозчинного залишку кам'яної солі $\delta^{34}\text{S} = -8,3\text{‰}$. Вверх за розрізом спостерігається поступове полегшення ізотопного складу сірки ангідриту з прошарків у кам'яній солі від микитівської до краматорської світи. Зіставлення отриманих результатів із значеннями $\delta^{34}\text{S}$ глобальної кривої зміни ізотопного складу сірки у фанерозой показує співпадіння основних тенденцій зміни ізотопного складу сірки нижньопермської соленосної формації Дніпровсько-Донецької западини з глобальними закономірностями. Співставлення ізотопного складу сірки ангідритових верств та ангідриту нерозчинного залишку свідчить про підвищений привнос континентальної сірки у микитівський та краматорський басейн та відносно ізольованість слов'янського басейну. Значення $\delta^{34}\text{S}$ кізериту з нерозчинного залишку карналіт-кізеритової породи, що містить бішофіт (краматорська світа) свідчать про близькість джерел сірки при утворенні як сульфатів кальцію на ранніх етапах солонення басейну так і сульфатів магнію на найвищих стадіях. Ступінь ізотопного полегшення сірки в процесі сульфат-редукції відносно вихідного морського сульфату складає $21,16\text{‰}$.

Shekhunova S.B., Stadnichenko S.N. SULFUR ISOTOPE COMPOSITION PECULIARITIES OF THE LOWER PERMIAN SALT FORMATION OF DNIPRO-DONETS DEPRESSION

The sulfur isotope composition has been determined for anhydrite (anhydrite layers in rock salt, as well as from rock salt insoluble residue), kieserite, and pyrite from the Lower Permian salt formation of Dnipro-Donets depression. The $\delta^{34}\text{S}$ values for sulfates of anhydrite from basal beds and layers in rock salt are ranging from 6,5 to 16,9 ‰ for Mykytiv suite; 7,4–13,2 ‰ for Slovyans'k suite and 7,1 ‰ for Kramators'k suite; the sulfur isotope composition of anhydrite from rock salt insoluble residue is ranging from 8,4 to 15,3 ‰; the $\delta^{34}\text{S}$ values for sulfates of kieserite from carnallite-kieserite rock insoluble residue are ranging from 8,4 to 8,9 ‰; $\delta^{34}\text{S}$ value for pyrite from rock salt insoluble residue — 8,3 ‰. Upwards on a section there is observed the gradual relieving of sulfur isotopic composition of anhydrite from layers of rock salt from Mykytiv to Kramators'k suite. The correlation of the obtained results with the $\delta^{34}\text{S}$ values of global curve of sulfate-sulfur isotope composition of Phanerozoic ages shows the coincidence of basic change tendencies of such Lower Permian salt formation of Dnipro-Donets depression with global conformity. The comparison of sulfur isotope composition of anhydrite from basal beds and from rock salt insoluble residue indicates an increased import of continental sulfur to the Mykytiv to Kramators'k basins and relative isolation of Slovyans'k basin. The $\delta^{34}\text{S}$ values for sulfates of kieserite from carnallite-kieserite rock insoluble residue, which contains bischofite (Kramators'k suite), indicates the sulfur source adjacency in formation of both calcium sulfate on the early stages of basin salinity and magnesium sulfate on its late stages. The gradient of sulfur isotope lightening in sulfate-reduction process concerning the initial marine sulfate values 21,16 ‰.

Ю.Ф. Великанов¹, О.Ю. Великанова¹, В.И. Николаенко²

¹ *Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины.*

² *Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины*

РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОНЫ КОНТАКТА ПОРОД САКСАГАНСКОЙ И ГДАНЦЕВСКОЙ СВИТ КРИВОРОЖСКОЙ СЕРИИ КРИВБАССА

В статье изложены результаты многолетних исследований рудной минерализации в зоне контакта железисто-кремнистой и хемогенно-терригенной свит криворожской серии, приведено краткое описание основных рудных минералов, рассмотрены представления об их генезисе и перспективах металлоносности этой зоны.

Введение

По многообразию полезных ископаемых Кривбасс является одним из интереснейших регионов на Украине. Кроме традиционных железных руд здесь установлены многочисленные рудопроявления и точки минерализации благородных, цветных и редких минералов.

Одним из перспективных на некоторые полезные ископаемые, но слабо изученным участком является переработанная метасоматозом зона контакта двух свит криворожской серии, прослеживающаяся по простиранию Криворожской структуры почти на 70 км.

В данной работе обобщены литературные данные, проанализирован и систематизирован имеющийся каменный материал, собранный за многие годы по скважинам, карьерам и подземным горным выработкам некоторых рудников, позволивший выявить геологические процессы, которые имели место во время накопления толщ и последующих их преобразований, приведших к формированию в них рудопроявлений и точек минерализации различных металлов.

Предыдущие исследования

В разные годы изучением зоны контакта и ее рудоносности занимались многие исследователи [1–7 и другие], работами которых подтверждено наличие продолжительного перерыва в осадконакоплении, за время которого железисто-кремнистые образования саксаганской свиты были интенсивно смяты и метаморфизованы, и структурного несогласия между отложениями саксаганской и гданцевской свит.

В основании разреза гданцевской свиты залегает так называемый железистый горизонт, сложенный железистыми метапесчаниками, метагравелитами, метаконгломератами, метаконгломерато-брекчиями, седиментационными брекчиями, охристыми сланцами, гетит-гематит-мартитовыми и хлорит-магнетитовыми рудами ингулецкого типа. В составе галек метаконгломератов наблюдаются только гальки железисто-кремнистых пород саксаганской свиты: железистых и безрудных кварцитов, джеспилитов и богатых руд. Цемент представлен в основном тем же материалом, что и гальки. Мощность горизонта очень изменчива по простиранию и варьирует от нескольких до 60 м.

Выше залегает углистый горизонт, представленный в нижней части переслаиванием пластов и линз серицитовых и хлорит-серицитовых сланцев, вверх по разрезу в них возрастает примесь углистого вещества, и сланцы переходят в углистые (графититовые) разновидности: графитит-кварц-хлорит-серицитовые, графитит-кварц-серицитовые, графитит-кварц-биотитовые, графитит-кварц-карбонат-слюдистые, доломитовые и кальцитовые мрамора. Текстуры пород сланцеватые или микроплойчатые. Структуры лепидобластовые и всегда с элементами бластоалевролитовых, бластоалевритовых и бластопсаммитовых.

Эти приконтактные отложения выше сменяются полимиктовыми метапесчаниками, кварц-биотитовыми, кварц-двуслюдяными и другими сланцами.

Г.М. Струева и Р.И. Ткач [1] делят гданцевскую свиту (ранее это верхняя свита криворожской серии) на три подсвиты: нижнюю — метапесчано-кварцитовую, среднюю —

графитито-кварцево-сланцевых микросланцев и доломитовых мраморов, верхнюю — сланцево-метаконгломерато-метапесчаниковую.

По данным этих исследователей [1, 2] нижняя подсвета наиболее широко развита в замыкании Основной синклинали и в южной части Саксаганского района (РУ им. Дзержинского), далее на север (РУ им. Кирова и им. К. Либкнехта) породы этой подсветы встречаются сравнительно редко и имеют малую мощность. На РУ им. Коминтерна и им. Фрунзе подсвета отсутствует, вновь появляясь на РУ им. XX Партсъезда и им. Р. Люксембург, и более выдержана на РУ им. Ленина. Начиная от РУ им. Кирова и далее к северу на железисто-кремнистых образованиях саксаганской свиты залегают уже породы средней подсветы.

Л.Г. Прожогин [3, 5] уточнил состав и область распространения пород нижней подсветы гданцевской свиты и доказал, что они развиты практически непрерывно до РУ им. XX Партсъезда и представлены плохо сортированными песчано-алевритовыми породами с крупными обломками подстилающих кварцитов, джеспилитов и руд. Значительно шире, чем считали предыдущие исследователи [1, 2], терригенные образования развиты в северной части Саксаганского района.

В последующие годы контакт саксаганской и гданцевской свит и залегающие в зоне контакта породы низов гданцевской свиты вскрыты в средней и северной частях РУ им. К. Либкнехта, в южной части РУ им. Коминтерна, в северной части РУ им. Фрунзе, в южной части РУ им. XX Партсъезда.

В северной части Саксаганского района контакт саксаганской и гданцевской свит осложнен тектоникой с зонами разрывных нарушений. В подавляющем большинстве пересечений контакта саксаганской и гданцевской свит установлено угловое несогласие до 20–30°.

Характерной особенностью развития отложений гданцевской свиты является то, что по простиранию Криворожской структуры они залегают на разных горизонтах саксаганской свиты.

В пределах Лихмановской синклинали и южной части Саксаганского района (от РУ им. Дзержинского до РУ им. К. Либкнехта) отложения гданцевской свиты залегают на пятом железистом горизонте, в то время как в северной части региона эти образования залегают уже на седьмом железистом горизонте, то есть в отличие от юга региона на севере железорудное осадконакопление продолжалось до образования железорудной толщи в полном объеме.

Результаты исследований

Рудная минерализация в зоне контакта саксаганской и гданцевской свит представлена железными рудами, сульфидной минерализацией, рудопроявлениями и точками минерализации золота и платиноидов.

Железные руды. Из пород основания гданцевской свиты практический интерес имели железные руды ингулецкого типа, представленные на многих рудниках и шахтах гематит-магнетитовыми, гетит-гематит-мартитовыми и хлорит-магнетитовыми разновидностями, которые к настоящему времени практически выработаны.

Вещественный состав и текстурно-структурные особенности обломочного материала в низах гданцевской свиты свидетельствуют о том, что до отложения гданцевской свиты железисто-кремнистые отложения саксаганской свиты претерпели складчатость и метаморфизм, сопровождавшиеся рудообразовательными процессами, что в свою очередь дает основание для утверждения о том, что железные руды саксаганской и гданцевской свит разновозрастные и принадлежат к разным генетическим типам.

Железные руды основания гданцевской свиты детально описаны Л.Г. Прожогиним [3, 4] и не являются предметом наших исследований.

Сульфидная минерализация в зоне контакта саксаганской и гданцевской свит представлена как кластогенными минералами, первично-осадочными минералами, образовавшимися при отложении углистых сланцев и минералами, образовавшимися при более поздних гидротермально-метасоматических процессах.

Кластогенная сульфидная минерализация в метапесчаниках незначительна. Более широко она развита в метаконгломератах и связана в основном с унаследованной минерализацией в гальках и, наконец, наиболее интенсивно она развита в углистых сланцах и представлена как унаследованной, первично осадочной, так и гидротермально-метасоматической.

Сульфидная минерализация, обусловленная гидротермально-метасоматическими процессами, приурочена чаще всего к участкам повышенной трещиноватости, зонам брекчирования, смятия, рассланцевания и наблюдается в виде вкрапленности различной интенсивности, гнезд, прожилков и пленок по трещинам скола, нередко сульфиды служат цементом брекчий.

По видовому составу основную массу сульфидов представляют пирит, пирротин и арсенопирит, реже встречаются халькопирит, сфалерит и галенит. Химический состав сульфидов приведен в таблице.

Пирит наиболее ранний и распространенный минерал. По времени и условиям образования установлено несколько генераций пирита. Пирит I (кластогенный) наблюдается в обломках железисто-кремнистых пород саксаганской свиты, гальках метаконгломератов низов гданцевской свиты и представлен мелкими трещиноватыми, нередко раздробленными неправильной формы выделениями. Пирит II образует вкрапленность и послойные выделения в углистых сланцах; зерна мелкие, неправильной формы, редко с хорошей огранкой. Пирит III наблюдается в кварцевых, кварц-карбонатных и сульфидных прожилках, нередко в парагенезисе с пирротинном, арсенопиритом и халькопиритом. Сульфидные прожилки секут пириты I и II генераций. Рентгеноспектральным анализом (см. табл., ан. 15, 16, 20) в пиритах установлены примеси Ni и Co.

Пирротин по распространенности и количеству значительно уступает пириту; он, как и пирит, присутствует в нескольких генерациях. Пирротин I вместе с пиритом образует послойные выделения в железистых кварцитах, замещая магнетит. Пирротин II – зернистые массы, скопления зерен и вкрапленность среди нерудной ткани пород. Выделения обычно неправильной формы, размером до 2-3 мм. Пирротин III – мономинеральные секущие прожилки различной мощности. Рентгеноспектральным анализом в составе пирротина (см. табл., ан. 13, 17, 18) установлены примеси Cu, Ni, Co.

Арсенопирит установлен в виде вкрапленности в зонах проявления гидротермальной минерализации вместе с другими сульфидами. Форма выделений арсенопирита – идиоморфные кристаллы размером 0,1-1,0 мм или мельчайшие игольчатые кристаллики серебристого цвета. В составе некоторых минералов установлена примесь Ni (см. табл., ан. 1, 5, 6, 7, 11, 19).

Халькопирит встречается довольно редко и присутствует в виде редкой вкрапленности, иногда замещает пирит. Образует зерна неправильной формы размером 0,5–2 мм. Взаимоотношения халькопирита с другими сульфидами свидетельствует о более позднем гидротермально-метасоматическом его происхождении. По данным рентгеноспектрального анализа некоторые халькопириты содержат примесь Ag (см. табл., ан. 2, 8, 12).

Сфалерит присутствует в виде зернистых агрегатов, вкрапленности зерен неправильной формы размером 0,1–1,0 мм и редких мономинеральных прожилков мощностью до 1 мм. Ассоциирует с пиритом, пирротинном, халькопиритом, галенитом в секущих сульфидных прожилках. В составе минерала рентгеноспектральным анализом установлены примеси Fe и Cd (см. табл., ан. 3, 9, 14).

Галенит встречается редко и обычно образует единичные зерна кубического габитуса с четко выраженной спайностью и характерными треугольниками выкрашивания. Размер кристаллов 0,1–2 мм. Характерный элемент-примесь – Ag (см. табл., ан. 4, 10).

Золото. Локализованную в контакте саксаганской и гданцевской свит золоторудную минерализацию по времени и условиям образования можно разделить на сингенетическую, накопившуюся при отложении терригенной и углеродистой толщ гданцевской свиты и эпигенетическую, обусловленную более поздними гидротермально-метасоматическими процессами, приведшими к перераспределению первичных накоплений золота и образованию его аномальных концентраций.

Таблица. Химический состав сульфидов из зон контакта пород саксаганской и гданцевской свит

№ п/п	Минерал	Место отбора, порода	Сумма														
			Fe	Cu	As	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Cd	S	Сумма				
1	арсенопирит	уч-к Гданцевка, скв 15195, углистый сланец	34,2		45,1											20,4	99,7
2	халькопирит	--/--	31,6	34,5												33,3	99,8
3	сфалерит	--/--	7,1					62,1								30,8	100,0
4	галенит	--/--				85,1			0,2							14,5	99,8
5	арсенопирит	РУ им. К. Либкнехта, скв 13663, углистый сланец	34,2		45,1											20,4	100,0
6	арсенопирит	--/--	33,2		44,9											21,7	99,8
7	арсенопирит	--/--	34,6		45,5											20,4	100,5
8	халькопирит	РУ им. XX Партсъезда, скв 11228, зона минерализации	31,2	34,8					0,1							34,1	100,2
9	сфалерит	--/--	7,4					63,0								29,3	100,0
10	галенит	--/--				85,7			0,3							14,1	100,1
11	арсенопирит	РУ им. Р. Люксембург, скв 17000, метагравелит	33,7		45,3											20,6	99,6
12	халькопирит	--/--	31,1	34,6												34,2	99,9
13	пирротин	--/--	62,1								0,1					37,9	100,1
14	сфалерит	--/--	6,9					59,8								34,8	101,0
15	пирит	РУ им. Ленина, скв 16912, углистый сланец	45,2								0,8		0,2			53,0	99,2
16	пирит	--/--	45,9													53,2	99,2
17	пирротин	--/--	61,7	0,1							0,1		сл			37,8	99,7
18	пирротин	--/--	61,8	0,2							0,1		сл			37,9	100,0
19	арсенопирит	--/--	34,4		47,2						0,3					19,6	101,5
20	пирит	РУ им. Ленина, скв 16912, брекчия железистого кварцита	46,6		сл						0,1					52,6	99,8

Примечание: химические анализы минералов выполнены на установке «Мар-1»
Аналитики: Л.Г. Самойлович и И.Н. Бондаренко.

Региональной особенностью размещения золоторудной минерализации в контакте саксаганской и гданцевской свит является близость коренных источников золота к бассейнам седиментации и широкое развитие гидротермально-метасоматических процессов на различных этапах становления региона.

Большой объем спектрохимических определений свидетельствует, что породы железисто-кремнистой формации без признаков метасоматической переработки не содержат золота, хотя по мнению некоторых исследователей [8] в коре выветривания железисто-кремнистых пород саксаганской свиты есть сингенетическое золото. Аномальные концентрации золота в породах железисто-кремнистой формации и, в частности, в зонах контакта, по нашему мнению, обусловлены более поздней гидротермально-метасоматической деятельностью.

Важной предпосылкой накопления золота в терригенных и углистых отложениях низов гданцевской свиты является наличие в древних структурах обрамления Кривбасса протяженных зон золоторудной минерализации, представленных на востоке в гранит-зеленокаменных структурах рудопроявлениями золото-кварцевого, золото-кварц-сульфидного и золото-полиметаллического, а на западе — золото-медно-молибден-редкометалльного типов с высоким содержанием металла.

Ко времени формирования отложений гданцевской свиты денудации подвергались апикальные части массивов гранитоидов, обычно сопровождаемые жильными и дайковыми комплексами, которые несут основную массу золота в известных золоторудных месторождениях мира. Именно разрушенный и перенесенный материал таких образований, известных в обрамлении Кривбасса, и мог быть терригенным источником золота для описываемых пород криворожской серии.

Таким образом, можно выделить две группы пород, в которых могли образоваться первичные концентрации золота — это кластогенные отложения и углистые сланцы.

Метаконгломераты, метагравелиты и другие грубозернистые породы являются благоприятной литологической средой для концентрации ряда рудных компонентов, в том числе и золота. Однако свободное золото почти не поддается транспортировке и поэтому могло сохраниться при переносе только в виде пылеватых частичек, сростков с другими минералами или в виде включений внутри крупных обломков и освобождалось по мере их разрушения. В терригенных породах золото наблюдается в виде чешуйчатых или неправильной формы зерен размером 0,01-0,1 мм, изредка — комковатое, размером до 0,3 мм.

Второй группой золотоносных пород являются углистые сланцы гданцевской свиты. Примерами месторождений данного типа являются месторождения Хоумстейк в США, Джуно на Аляске, Морру Велью в Бразилии — здесь убогая первичная золотоносность под воздействием гидротермально-метасоматических процессов была перегруппирована с образованием промышленных месторождений золотых руд. По составу и возрасту черные углеродсодержащие сланцы этих месторождений сходны с углистыми сланцами гданцевской свиты.

Вопрос об источнике золота и генезисе черносланцевых формаций до сих пор не решен однозначно. По существующим представлениям [9, 10] золото в бассейн осадконакопления попадает в виде золотоорганических соединений, истинных растворов, суспензий, коллоидных частиц, а также мельчайших тонкодисперсных чешуек.

Благоприятными условиями для осаждения золота в углистых сланцах являются наличие органического вещества в сочетании с повышенной концентрацией серы и особой среды, способствующей возникновению в период осаждения восстановительных процессов. Из других факторов, благоприятных для рудообразования, должно быть наличие рудоносных пород в областях сноса, благоприятного климата и интенсивного выветривания, способствующих переходу золота в раствор.

В результате гидротермально-метасоматических процессов происходит перераспределение первично осадочного золота и концентрация его при благоприятных условиях в различных по составу породах.

Рудоконтролирующими факторами при этом являются литолого-фациальный и тектонический. Анализ распределения рудной минерализации в различных типах пород

региона однозначно указывает на избирательность накопления золота и других рудных металлов в углеродистых породах.

Не менее важным структурно-тектоническим фактором формирования рудопроявлений золота и других металлов является наличие крупных глубинных тектонических разломов и внутроструктурных дислокаций, которые служили основными подводящими каналами для рудогенных растворов и благоприятными структурами для отложения руд.

Рудопроявления и точки минерализации золота установлены по всему простиранию контакта саксаганской и гданцевской свит. Характерной особенностью рудопроявлений золота в зоне контакта является золото-мышьяковый тип минерализации.

В подземных горных выработках рудника «Ингулец», шахта № 10, в контакте описываемых пород, в зонах сульфидной минерализации пробирным методом установлено содержание золота 0,89–2,7 г/т.

На участке Гданцевка (скв. 15195) в углеродистых кварц-биотитовых сланцах содержание золота составляет 0,6–1,75 г/т.

На руднике им. К. Либкнехта (скв. 13663) в метасоматически измененной пачке углистых сланцев мощностью 40 м наблюдается устойчивое содержание золота в десятых долях грамма на тонну. Сульфидная минерализация представлена пиритом, пирротинном, арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом и галенитом.

На руднике им. Коминтерна (скв. 12446), в кварц-карбонат-арсенопиритовом прожилке, секущем метаконгломераты низов гданцевской свиты, содержание золота составляет 3 г/т.

На руднике им. Фрунзе (скв. 15120), в хлорит-карбонат-магнетитовых рудах контакта, в зоне сульфидной минерализации мощностью около 40 м, содержание золота 0,04–0,1 г/т. Там же по скважине 8121, вскрывшей метасоматически измененные метаконгломераты низов гданцевской свиты, содержание золота 0,8–1,6 г/т. По данным Л.Я. Шмураевой [6] — до 4,0 г/т.

На руднике им. XX Партсъезда контакт железорудной и терригенной толщи вскрыт скв. 11228. В зоне кварц-сульфидной минерализации содержание золота достигает 5 г/т.

На границе рудных отводов рудников им. Р. Люксембург и им. Ленина в скв. 1700 в интервале глубин 1056,3–1062,1 м вскрыты брекчированные и метасоматически измененные метагравелиты низов гданцевской свиты. Цемент брекчий сульфидный — пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, сфалерит. Содержание золота в цементе 0,032 г/т. По данным Л.Я. Шмураевой [6] содержание золота на руднике им. Р. Люксембург, в окварцованных и сульфидизированных брекчиях контакта составляет 0,8–4,0 г/т.

На Ленинском участке (район балки Северная Червоная) перебурана золотоносная зона контакта пород саксаганской и гданцевской свит (скв. 15250 и 15275). Зона контакта интенсивно брекчирована и сцементирована сульфидами — пиритом, арсенопиритом, пирротинном. По скв. 15250 в интервале 1267,5–1278,3 м содержание золота составляет 0,2–6,3 г/т. По скв. 15275 в интервале 905,4–982,2 м содержание золота составляет 0,1–6,4 г/т.

В скв. 16912 (между РУ им Ленина и РУ им 1 Мая) золотоносными являются как брекчированные и метасоматически измененные породы основания гданцевской свиты, представленные терригенными базальными образованиями, так и метасоматически измененные амфибол-магнетитовые разности руд саксаганской свиты. Мощность зоны золотоносных пород составляет несколько десятков метров. Содержание золота по данным пробирного анализа 0,012–1,77 г/т. При этом выделяются интервалы мощностью 2–10 м с высокими и стабильными содержаниями металла.

Платиноиды по данным пробирных анализов в незначительных количествах также установлены на некоторых рудниках в контакте пород саксаганской и гданцевской свит. Зоны контакта, имеющие повышенные содержания платиноидов, как правило, интенсивно изменены наложенными метасоматическими процессами и несут интенсивную сульфидную минерализацию.

На Ингулецком участке (скв. 21439), в низах гданцевской свиты вскрыта зона сульфидной минерализации с содержанием Pt 0,14–0,21 г/т. На РУ им. Фрунзе, по данным М.А. Ярошук и др. [7], содержание Pt до 1 г/т, Pd — до 6 г/т.

В сульфидизированных разностях метагравелитов гданцевской свиты на руднике им. Р. Люксембург содержания Pt составляют 0,004–0,007 г/т, Pd 0,001–0,006 г/т. По данным М.А. Ярошук и др. [7], содержание Pt составляет 0,5 г/т

На руднике им. Ленина (скв. 15250) вскрыта брекчия зоны контакта, залеченная сульфидами (пирит, пирротин, арсенопирит). Содержание Pt здесь 0,036 г/т, Pd — 0,01 г/т. Здесь же в сульфидизированных силикатно-магнетитовых кварцитах содержания Pt составляют 0,039 г/т, Pd — до 0,01 г/т.

В шахте «Объединенная» Первомайского РУ, в контакте саксаганской и гданцевской свит пробирным анализом установлены содержания Pt — 0,017–0,02 г/т, Pd — 0,004–0,052 г/т.

Источниками платиноидов, видимо, являются мафит-ультрамафитовые массивы Девладовской региональной зоны разломов.

В метабазах Девладовской структуры установлены содержания Pt до 0,01 г/т. Pd присутствует в метабазах в количествах до 0,014 г/т, в ультрабазах — до 0,016 г/т. В коре выветривания этих образований содержания Pt составляют 0,15 г/т, Pd — 0,03 г/т.

Выводы

1. По контакту пород саксаганской и гданцевской свит, прослеживаемому по всему простиранию Криворожской структуры, установлены зоны сульфидной минерализации, рудопроявления и точки минерализации золота и платиноидов.

2. Рудная минерализация в зоне контакта сингенетическая, образовавшаяся в период отложения толщ, и эпигенетическая, обусловленная гидротермально-метасоматическими процессами, проявленными на различных этапах геологического развития региона.

3. Сульфидная минерализация представлена вкрапленностью и прожилками пирита, пирротина, арсенопирита, халькопирита, сфалерита и галенита.

4. Полученные результаты исследований могут быть использованы при оценке перспектив отдельных районов Кривбасса и выделении первоочередных участков для постановки поисковых работ на золото и платиноиды.

1. Струева Г.М., Ткач Р.И. Стратиграфия пород верхней свиты. В кн.: Геология железорудных месторождений. — Киев: Изд-во АН УССР, 1962. — Т. 1. — С. 59-71.
2. Струева Г.М., Ткач Р.И. Стратиграфия и металлогения пород верхней свиты Криворожского железорудного бассейна // Тр. Днепропетровского горного ин-та. Сб.: Геология, геофизика и гидрогеология. — М.: Недра, 1965. — С. 106-109.
3. Прожогин Л.Г. Условия рудообразования в низах верхней свиты Саксаганского района Криворожского бассейна по литологическим и палеогеографическим данным. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. геол.-мин. наук. — Киев, 1976. — 24 с.
4. Прожогин Л.Г., Горбатенко В.Г. Некоторые особенности минерального состава кластогенных пород основания верхней свиты криворожской серии // В кн.: Минералогия осадочных образований. — Киев: «Наукова думка», 1975. — Вып. 2. — С. 9-16.
5. Прожогин Л.Г. Новые данные о взаимоотношениях средней и верхней свит криворожской серии в Саксаганском районе // Геол. журн., 1976. — Т. 36. — Вып. 3. — С. 75 — 88.
6. Шмураева Л.Я. Проблемы генезиса и формационных классификаций комплексных платиносодержащих месторождений, ассоциирующих с углеродистыми толщами // Матер. Всерос. Симпозиума: «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов». — М., 2002. — С. 89-96.
7. Ярошук М.А., Юшин А.А., Вайло А.В. Перспективы комплексного оруденения в зоне контакта саксаганской и гданцевской свит Кривбасса // В кн.: «Науковий вісник Національного гірничого університету». Кривий Ріг, 2003. — № 9. — С. 31-33.
8. Плетнев А.Г. О золотоносности железисто-кремнистой формации Лихмановской синклинали Кривого Рога // Геол. журн., 1972. — 32. — № 1. — С. 139 — 141.
9. Голубев А.Н. и др. Геохимия черносланцевых пород нижнего протерозоя Карело-Кольского региона. — Л.: Наука, 1984. — 192 с.
10. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. — АН СССР, Коми науч. центр. Институт геологии. — Л.: Наука, Ленинградское отделение. — 1988. — 270 с.

Великанов Ю.Ф., Великанова О.Ю., Николаенко В.І. РУДНА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ ЗОНИ КОНТАКТУ ПОРІД САКСАГАНСЬКОЇ ТА ГДАНЦІВСЬКОЇ СВІТ КРИВОРІЗЬКОЇ СЕРІЇ КРИВБАСУ

У статті викладені результати багаторічних досліджень рудної мінералізації в зоні контакту залізорудної і хемогенно-теригенної свит криворізької серії, приведений короткий опис головних рудних мінералів, розглянуті уявлення про їх генезис і перспективи металоносності цієї зони.

Velikanov Y.F., Velikanova O.Y., Nikolayenko V.I. ORE MINERALIZATION OF ROCK CONTACT ZONE OF OF THE SAKSAGAN AND GDANTSI SVITES OF THE KRYVY ROG SERIES OF THE KRYVBASS

The article shows results of the long-term investigation of the ore mineralization in the contact of the iron-ore and chemogenous-terrigenous suites of the Kryvy Rog series, contains short description of the major ore minerals, considers their genesis and ore potential of this zone.

ЗМІСТ

Передмова	3
Куліш Євген Олексійович	5
Кулиш Е.А., Покалюк В.В., Курлов Н.С., Мечников Ю.П. ГЛЕЕВАТСКІЕ МЕТАКОНГЛОМЕРАТЫ КРИВБАССА — КОНТИНЕНТАЛЬНІЕ ІЛИ ПРИБРЕЖНО-БАСЕЙНОВІЕ ОТЛОЖЕНІЯ?	7
Коваль В.Б. ЗАКОНОМЕРНОСТІ ЕНДОГЕННОГО УРАНОВОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ В СВЯЗІ С ЕВОЛЮЦІЄЮ ЗЕМНОЇ КОРИ	27
Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Сущук Е.Г. СИСТЕМА УРАНОВОРУДНЫХ АЛЬБИТИТОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА И/ИЛИ ТЕХНОГЕННОЙ ОПАСНОСТИ	31
Ярошук М.А., Мякшило В.Д., Вайло А.В. УРАНОНОСНОСТЬ ПРИАЗОВСКОГО БЛОКА И ЮЖНО-ДОНБАССКОЙ ПРИРАЗЛОМНОЙ ВПАДИНЫ	50
Фомин Ю.А., Лазаренко Е.Е. ЩЕЛОЧНЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ УРАНОНОСНЫХ АЛЬБИТИТОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО ЩИТА	57
Сущук Е.Г. ЗАКОНОМЕРНОСТІ УРАНОНАКОПЛЕННЯ В ХОДІ ЛИТОГЕНЕЗА БАЗАЛЬНИХ ОТЛОЖЕНІЙ РАННЕГО МЕЛА НА ЮЖНОМУ СКЛОНІ УКРАИНСКОГО ЩИТА	73
Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. СУЛЬФИДНАЯ СИСТЕМА В РАННЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ПОРОДАХ ЧЕЧЕЛЕЕВСКОГО ЛИТОЛОГО-СТРАТИГРАФИЧЕСКОГО УРОВНЯ КИРОВОГРАДСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)	80
Гончарук А.Ф., Шемякина Т.И., Кулибаба В.М. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БИОТИТ-КЛИНОПИРОКСЕН-ОРТОКЛАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ УЧАСТКА РЕДКОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПЛИОЦЕНОВЫХ ВУЛКАНИТАХ ВЫГОРЛАТ-ГУТИНСКОЙ ГРЯДЫ ЗАКАРПАТЬЯ	91
Покалюк В.В., Ярошук М.А., Вайло А.В. ФОРМАЦИОННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ТИП И СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ МЕТАКОНГЛОМЕРАТОВ ФРУНЗОВСКОЙ ЗОНЫ МАГНИТНЫХ АНОМАЛИЙ УКРАИНСКОГО ЩИТА	102
Шестопапов В.М., Шибельский Ю.О., Кузів Л.І. ПЕТРОФІЗИЧНІ КРИТЕРІЇ ОЦІНКИ ПРИДАТНОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ ПОРІД ДЛЯ ГЕОЛОГІЧНОГО ЗАХОРОНЕННЯ РАВ	118
Скворцов В.В., Олександрова Н.В. ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КИЇВСЬКОГО ЯРУСУ В ЗОНІ ВІДЧУЖЕННЯ З МЕТОЮ ПОШУКУ ДІЛЯНКИ ДОКЕМБРІЙСЬКОГО ФУНДАМЕНТУ ДЛЯ ЗАХОРОНЕННЯ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ	129

Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М. ОЦІНКА КІНЕТИКИ ІЗОТОПНО-ОБМІННИХ РЕАКЦІЙ В ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛАХ	140
Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М. ВЗАЄМОДІЯ ТРИТІЄВОЇ ВОДИ З ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ	149
Шехунова С.Б., Стадниченко С.Н. ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ НИЖНЕПЕРМСКОЙ СОЛЕНОСНОЙ ФОРМАЦИИ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ	159
Великанов Ю.Ф., Великанова О.Ю., Николаенко В.И. РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОНЫ КОНТАКТА ПОРОД САКСАНСКОЙ И ГДАНЦЕВСКОЙ СВИТ КРИВОРОЖСКОЙ СЕРИИ КРИВБАССА	173

Дизайн, макетування та друк ТОВ «САЛЮТІС»
Св-во про внесення до держ. реєстру: серія ДК, №2441, від 15.03.2006
м. Київ, вул. Північно-Сирецька, 3
тел./факс: 434-94-77, 434-85-66
e-mail: salutis@ukr.net

Підписано до друку:
Папір офсетний. Формат 60x84 1/8. Друк офсетний.
Гарнітура NewtonС, ум. друк. арк. 21,1. Замовлення № 20806.
Наклад примірників.