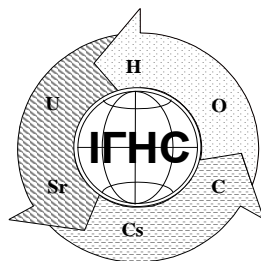


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА УСТАНОВА
«ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАН УКРАЇНИ»



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ІНСТИТУТУ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА
випуск 27

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
ИНСТИТУТА ГЕОХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
выпуск 27

COLLECTED SCIENTIFIC PAPERS
INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY
Issue 27

Київ 2017

УДК [550.42:621.039](066)

© Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2017. – вип. 27 – 190 с.

ISSN (Print) 2616-7735

ISSN (Online) 2616-888X

Редакційна колегія

Головний редактор БЕЛІВЦЕВ Р. Я. чл.-кор. НАНУ

Заступники головного редактора:

БОНДАРЕНКО Г. М. д-р геол.-мін. наук

ВЕРХОВЦЕВ В. Г. д-р геол. наук

Члени редколегії:

Дівізінюк М. М. д-р фіз.-мат. наук

Долін В. В. д-р геол. наук

Забулонов Ю. Л. чл.-кор. НАНУ, д-р техн. наук

Ковач В. О. канд. техн. наук

Лисиченко Г. В. чл.-кор. НАНУ, д-р техн. наук

Ольховик Ю. О. канд. геол.-мін. наук

Сушук К. Г. канд. геол.-мін. наук

Чумаченко С. М. д-р техн. наук

Шабалін Б. Г. д-р геол.-мін. наук

Шраменко І. Ф. канд. геол.-мін. наук

Ярошук М. О. д-р геол.-мін. наук

Яцишин А. В. д-р техн. наук

Відповідальний секретар:

Руденко І.М.

Наукові редактори: Белівцев Р. Я., Лисиченко Г. В.,
Бондаренко Г. М.

Адреса редакції

Україна, МСП 03680, м. Київ-142, пр. Палладіна 34-А
(38-044) 423-81-35;

e-mail: IGNS_Rudenko@nas.gov.ua

znp.igns.gov.ua

Редакційна підготовка до друку Сорокотяга О.І.

Технічний секретар редакційної колегії Руденко І.М.

Редактор-перекладач англійського тексту Міцюк Н.Б.

Комп'ютерна верстка Руденко І.М.

Дизайн обкладинки Тугучов О. В.

Editorial Board

Editor-in-Chief R. BELEVTSSEV Cor. Member NASU

Deputies Editor-in-Chief:

G. BONDARENKO D. Sc. (Geol.-Min.)

V. VERHOVTSEV D. Sc. (Geol.)

Members of editorial board:

M. Divizinyuk D. Sc. (Phys.-Mat.)

V. Dolin D. Sc. (Geol.)

Yu. Zabulov. Cor. Member NASU, D.Sc. (Tech.)

V. Kovach Ph. D. (Tech.)

G. Lisichenko Cor. Member NASU, D.Sc. (Tech.)

Yu. Ol'hovik Ph. D. (Geol.-Min.)

K. Suschuk Ph. D. (Geol.-Min.)

S. Chumachenko D. Sc. (Tech.)

B. Shabalin D. Sc. (Geol.-Min.)

I. Sramenko Ph. D. (Geol.-Min.)

M. Yaroschuk D. Sc. (Geol.-Min.)

A. Yatsyshyn D. Sc. (Tech.)

Responsible secretar:

Rudenko I.M.

Scientific editors: R. Belevtsev, G. Lisichenko
G. Bondarenko

Editorship Addresses

Ukraine, MCP 03680, Kyiv-142, Palladin av. 34-A
(38-044) 423-81-35;

e-mail: IGNS_Rudenko@nas.gov.ua

Editorial preparation is to printing of O. Sorokotiaha

Technical secretary of editorial college I.Rudenko

Editor-translator of English text N. Mitsiuk

Computer make-up of I.Rudenko

Cover Design O. Tuguchov

Збірник заснований у вересні 2000 року. Виходить 1-2 рази на рік.

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія KB №19790-9090 ПР від 27. 07. 2012 р

Збірник представлений в інтернет-джерелах наукової періодики на сайті Національної бібліотеки ім. В. І. Вернадського як фахове видання в галузі геологічних і технічних наук

Друкується за постановою Вченої Ради ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

З М І С Т

Шабалін Б.Г., Злобенко Б.П., Лавриненко О.М., Бугера С.П. ПРОЦЕСИ КОРОЗІЇ ТА МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МЕТАЛ- БЕНТОНІТОВИЙ БУФЕР.....	5
Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Жарин И.С. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	22
Карабин В.В., Кочмар І.М. ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ МІДІ У ЗОНІ ТЕХНОГЕНЕЗУ ОБ'ЄКТІВ ВУГЛЕВИДОБУТКУ.....	30
Сушук Е.Г., Верховцев В.Г. МЕТАЛОГЕНІЯ УРАНОВИХ РУДНИХ РАЙОНІВ В ОСАДОВОМУ ЧОХЛІ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА	50
Фомін Ю.О., Верховцев В.Г., Деміхов Ю.М., Кравчук З.М., Борисова Н.М., Студзінська А.О. ВИМОГИ ДО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ІЗОТОПНО-ГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ (НА ПРИКЛАДІ РОДОВИЩ УРАНУ І ЗОЛОТА УКРАЇНИ).....	75
Ярошук М.А. , Фомин Ю.А., Заборовская Л.П. МЕТАЛЛОГЕНІЯ ЗОЛОТА УКРАїнСКОГО КРИСТАЛЛІЧЕСКОГО ЩИТА.....	98
Фомин Ю.А. , Заборовская Л.П., Борисова Н.Н., Кравчук З.Н. РОЛЬ ВУЛКАНИЗМА, РЕГІОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА И ЭПИТЕРМАЛЬНОЙ АКТИВИЗАЦИИ В ЗОЛОТОНАКОПЛЕНИИ В АРХЕЙСКИХ ЗЕЛЕНОКАМЕННЫХ СТРУКТУРАХ ПРИДНЕПРОВЬЯ	118
Осьмачко Л.С., Ярошук М.А. ТОРИЙ-УРАНОВЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ МАНГУШСКОЙ МЕЖБЛОКОВОЙ ЗОНЫ УКРАїнСКОГО ЩИТА.....	141
Кукуєва В.В., Забулонов Ю.Л. ЧИСЕЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПРОДУКТІВ РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	157
Мусич Е.Г., Верховцев В.Г. ПЕРСПЕКТИВЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ РУД УКРАИНЫ.....	171
До 80-річчя з дня народження члена-кореспондента НАН України Р.Я. Белєвцева	181
До 80-річчя кандидата геолого-мінералогічних наук О. В. Пушкарьова	184
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....	188

CONTENTS

Shabalin B. , Zlobenko B. , Lavrynenko O. , Buhera S. CORROSION PROCESSES AND MINERALIZATION IN METAL-BENTONITE BUFFER SYSTEM.....	5
Fedorenko Yu., Rozko A., Zharin I. HYGROSCOPICITY OF CLAYPOLYMERIC COMPOSITES.....	22
Karabyn V., Kochmar I. COPPER SPECIATION IN TECHNOGENESIS AREA OF COAL MINING INDUSTRY (case of Vizeyska mine Chervonohrad mining area).....	30
Suschkuk K., Verkhovsev V. METALLOGENY OF URANIUM-ORE REGIONS IN SEDIMENTARY COVER OF UKRAINIAN SHIELD.....	50
Fomin Yu., Verkhovsev V., Demikhov Yu., Kravchuk Z., Borisova N., Studzinska A. REQUIREMENTS TO THE MATERIAL FOR ISOTOPIC GEOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF DEPOSITS OF URANIUM AND GOLD OF UKRAINE.....	75
Yaroshchuk M., Fomin Yu., Zaborovskaya L. METALLOGENY OF THE GOLD OF THE UKRAINIAN CRYSTALLINE SHIELD.....	98
Fomin Yu., Zaborovskaya L., Borisova N., Kravchuk Z. INFLUENCE OF VOLCANISM, REGION METAMORPHISM AND EPITHERMAL ACTIVISATION IN THE GOLD DEPOSITION AT ARCHAEOAN GREENSTONE BELTS OF THE PRIDNEPROVIE AREA.....	118
Osmachko L., Yaroshchuk M. THE TORIUM-URANIUM OCCURRENCES OF MANGUSH INTERBLOK ZONE OF THE UKRAINIAN SHIELD.....	141
Kukueva V., Zabulonov Yu. NUMERICAL DEFINITION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS DECOMPOSITION PRODUCTS IN THE CHAIN COMBUSTION CONDITIONS	157
Musich E., Verkhovtsev V. PHOSPHOROUS-CONTAINING ORES IN UKRAINE.....	171
To the 80th anniversary of the birth of the Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine Believtsev R.	181
To the 80th anniversary of the candidate of geological and mineralogical sciences Pushkarev O.	184
INFORMATION .FOR AUTHORS.....	188

УДК 504.056; 621.039.7

ПРОЦЕСИ КОРОЗІЇ ТА МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МЕТАЛ-БЕНТОНІТОВИЙ БУФЕР

Шабалін Б.Г., Злобенко Б.П., Лавриненко О.М., Бугера С.П.

Шабалін Б.Г. д.г.н., пров.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», b_shabalin.ukr.net

Злобенко Б.П. ст.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», bogys.zl@gmail.com

Лавриненко О.М., д.хім.н., пров.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», o_lavrynenko@ukr.net

Бугера С.П. м.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» IGNS_Buhera@nas.gov.ua

У статті наводяться попередні результати експериментального дослідження процесів корозії та мінералоутворення пластин вуглецевої і нержавіючої сталі у контакті з глинистим бар'єрним матеріалом (бентонітом) та взаємодії продуктів корозії сталі з глиною в модельних аеробних умовах геологічного сховища. Зразки глини та сталі по закінченню експериментів досліджувалися методами рентген-флуоресцентного аналізу, інфрачервоної спектроскопії та електронної мікроскопії. Перебування вуглецевої сталі у середовищі насиченого (імітованою) водою бентоніту спричинює не лише корозійні ураження сталі, але і змінення властивостей прилеглого до зони контакту бентоніту. У бентоніті, що зазнав перетворення, спостерігаються зміна забарвлення, стягування, розтріскування, зміна величин та характеру іонообмінної ємності. Продукти корозії заліза проникають в бентоніт, у тому числі і через утворені тріщини. В результаті контакту бентоніту з прилягаючими пластинами вуглецевої сталі виявлено міграцію елементів останньої до шару бентоніту. За час проведення дослідів на поверхні пластини із нержавіючої сталі не виявлено жодних ознак змінення.

Ключові слова: геологічне сховище, метал каністри, бентоніт, корозія.

Вступ

Безпека геологічних сховищ (ГС) радіоактивних відходів (РАВ) безпосередньо залежить від елементів запроєктованої штучної системи захоронення, які мають існувати достатньо довго, щоб втримувати радіотоксичні елементи у системі захоронення ГС до досягнення прийнятного рівня, що визначається національними нормативними документами [1]. Один із принципів МАГАТЕ щодо безпечного захоронення РАВ у ГС базується на використанні корозійностійкого контейнеру, здатного забезпечити на певний час фізичну ізоляцію відходів. Зазвичай передбачається розміщення контейнерів у контакті з глинистим буферним матеріалом, який слугує не тільки їх додатковим захистом, а й має забезпечити уповільнення міграції радіонуклідів у випадку руйнування контейнеру. Майже у всіх країнах, які мають програми поводження з високоактивними відходами (зокрема, осклованими ВАВ), у якості буферного матеріалу буде використовуватися бентоніт у вигляді сухих ущільнених блоків і/або гранул (для засипки).

Питання стійкості матеріалу контейнерів до корозії в умовах геологічного захоронення обговорюється уже досить тривалий час. Зокрема, корозія заліза (як матеріалу контейнерів або одного з конструкційних матеріалів контейнеру) за присутності бентоніту марки МХ-80 (монтморилоніт 70-85 % за мас.) вивчалася організаціями SKB (Швеція), NAGRA (Швейцарія) і POSIVA (Фінляндія) [2-5]. Під час насичення ґрунтовими водами бентоніт набухає і заповнює порожнини у місцях розміщення контейнерів з відходами. Дуже низький коефіцієнт пропускання води і гарні показники сорбції до основних дозоутворюючих радіонуклідів (ізотопи Cs, Sr, Pu, Am та ін.) роблять ущільнений бентоніт надзвичайно ефективним дифузійним бар'єром у ближній зоні ГС.

Національна концепція ГС, що дотепер має розроблятися, повинна остаточно визначити майданчик, тип сховища, матеріал для виготовлення контейнерів, буферний матеріал та вирішити багато організаційних і виробничих питань. Найбільш ймовірно, що в якості буферу у національній концепції ГС буде запропоновано саме бентоніт одного із українських родовищ. Отже, необхідність досліджень процесу корозії матеріалу контейнеру в умовах контакту з бентонітовим буфером є вельми актуальним.

Метою даної роботи є попередні результати експериментального дослідження процесу корозії зразків сталі у контакті з вологим бентонітом у модельних аеробних умовах геологічного сховища.

Об'єкти і методи досліджень

Склад експериментальних систем та початкові умови дослідів представлені у таблиці 1.

Таблиця 1. Початкові умови дослідів

Склад системи	Кількість компонентів, г		Температура, С°	Тривалість дослід-ду, міс.	pH
	Бентоніт	Вода			
Бентоніт + вуглецева сталь+ вода	20	10	40	15	7,42
Бентоніт+нержавіюча сталь+вода	20	10	40	15	7,40
Вода + вуглецева сталь	-	20	40	15	6,90
Вода + нержавіюча сталь	-	20	40	15	6,90

Досліди проводилися у термостаті за температури 40°С.

Для дослідів було використано пластини з комерційної вуглецевої сталі «Ст. 5», яка характеризується вмістом вуглецю до 0,28–0,37 %, марганцю 0,5–0,8 % та вмістом кремнію

0,05–0,15 % і нержавіючої сталі марки 20Х12НВМФ із вмістом вуглецю 0,017–0,23%, кремнію – не більше 0,6%, марганцю 0,5–0,9%, хрому 10,5–12,0%, вольфраму 0,7–1,1 %, молібдену 0,5–0,7. Для всіх зразків металів виконано напівкількісний спектральний аналіз для уточнення їх складу та визначення домішок.

Поведінку пластин із досліджуваних металів вивчали шляхом розміщення на їх поверхні водонасиченого у модельній воді бентоніту. Для порівняння отриманих результатів використовувалися металеві пластини, які були занурені у модельну воду за відсутності контакту з глинистим матеріалом (табл. 1). Хімічний склад модельної води наведено у таблиці 2.

Таблиця 2. Хімічний склад модельної води

Компонент	Концентрація, мг/дм ³
Na ⁺	15,0
K ⁺	20,0
Ca ²⁺	15,0
Mg ²⁺	20,0
Cl ⁻	30,0
NO ₃ ⁻	1,0
HCO ₃ ⁻	49,0
Загальна мінералізація	200,0

Поверхня пластин до і після контакту із бентонітом вивчалася методом скануючої електронної мікроскопії (електронний мікроскоп Jeol JSM – 6496 LV).

Як матеріал для імітації буферного бар'єру був використаний природний бентоніт із другого продуктивного горизонту Дашуківської ділянки Черкаського родовища бентонітових та палигорскітових глин. Зразки бентоніту зеленуватого кольору, щільні і пластичні, в основному однорідні за складом, мають високий ступінь дисперсності. У мінеральному складі переважає Fe-монтморилоніт (біля 70–75 мас. %). За даними рентгенівського фазового аналізу (ДРОН-4,0) в якості домішок присутні кварц (20 - 25 мас. %), каолінит (3 – 5 мас. %), кальцит (3 – 5 мас.%), гідрослюда (до 5 мас. %), польовий шпат і анатаз (до 3 – 5 мас. % кожного). Кристалохімічна формула Дашуківського Fe-монтморилоніту (Al_{1.21}Fe³⁺_{0.49}Mg_{0.30})[Al_{0.18}Si_{3.82}]O₁₀(OH)₂+(Na_{0.15})* (* – сума обмінних катіонів).

Особливістю бентонітової глини Черкаського родовища є присутність у її складі досить значної кількості заліза (Fe₂O₃ до 8–8,7 мас. %). Сумарна обмінна ємність монтморилоніту складає 70–74 мг-екв/100г сухої глини. До обмінних іонів відносяться K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, H⁺, NH₄⁺, а основним катіоном в обмінному комплексі є Ca²⁺. Зазначимо, що дотепер, на жаль, відсутні кількісні еталонні показники хімічного і мінерального складу

бентонітів Черкаського родовища для оцінки їх придатності в якості буферного матеріалу геологічного сховища РАВ.

Вихідний бентоніт (стандартний зразок) було проаналізовано рентген-флуоресцентним методом (флуоресцентний спектрометр «Спектроскан» виробництва НВО «Спектрон»).

Тривалість дослідів склала 414 днів. Протягом усього періоду проведення експериментів регулярно проводилися візуальні огляди дослідної системи метал – бентонітова глина, вимірювання рН та Eh вологого бетону.

Після проведення дослідів зони контакту бентоніту і пластин металу для дослідження також застосовано методи рентгенівського аналізу, рентгенівської флуоресценції, інфрачервоної спектроскопії (спектрометр «Carl Zeiss» UR-20) та електронної мікроскопії.

Результати та їх обговорення

Загальновідомо, що процес корозії контейнера змінюється під час еволюції навколишнього середовища ГС. Можна визначити три загальні етапи в еволюції навколишнього природного середовища сховища, а саме: рання аеробна фаза, перехідний період, в кінці якого навколишнє середовище сховища буде безкисневим, і довготривала анаеробна фаза. У залежності від швидкості насичення сховища підземною водою перехідна і довготривала анаеробна фази можуть призводити до виникнення як насичених, так і ненасичених водою умов.

рН та окиснювально-відновний потенціал

У всіх експериментах рН вологого бетону був зафіксований у межах 7,4 – 8,2 незалежно від контактуючого металу (табл. 3). Це підтверджує дані робіт [4, 6], у яких показано, що рН в поровій воді ущільненого бентоніту є практично сталим і знаходиться у межах рН 7 – 9, а поровий розчин завжди має достатню буферну ємність для підтримання постійної рН.

Таблиця 3. Показники рН і Eh у досліджуваних системах метал-бентоніт

Метал	Параметр	Тривалість дослідів, діб					
		0	92	133	214	245	414
Вуглецева сталь	рН	7,42	8,00	7,74	7,80	7,95	8,20
	Eh, +mV	250,00	-	-	150,00	135,00	322,00
Нержавіюча сталь	рН	7,40	7,40	7,20	7,60	7,90	8,10
	Eh, +mV	250,00			180,00	145,00	300,00

У бентоніті абсолютна більшість об'єму зайнята монтморилонітом, тому саме монтморилоніт буде визначати склад порової води, оскільки його іонообмінна ємність у

багато разів перевищує потенціал заміщення іонів із водної фази, у тому числі з продуктами корозії металів. Висока обмінна ємність і наявність базальних поверхонь монтморилоніту із «обірваними зв'язками» роблять бентоніт потужним буфером для хімізму порової води [7]. Більш того, існує думка [8], що бентоніт може бути використаний в якості матеріалу засипки та буферного матеріалу одночасно у вміщуючих породах, таких як граніт і глинисті породи, де хімічні властивості підземних вод істотно відрізняються. Однією із основних умов для цього, є те, що ущільнений і компактований бентоніт може функціонувати як ефективна напівпроникна мембрана [8]. Це означає, що насичення бентоніту водою переважно включає рух молекул саме води, а не розчинених в ній молекул речовини. Моделювання властивостей компактованого бентоніту показує [7], що рН порової води у бентонітовому буфері складе 7,27 – 8,08 в залежності від ступеню ущільненості і компактності бентоніту, а її склад – практично постійний за умов різних типів вміщуючої ГС породи. Ці припущення також обґрунтовуються за умови наявності кальциту (CaCO_3) у бентонітовому буфері і вміщуючій ГС породі.

Окисдно-відновний потенціал є чутливим фактором, який описує стан дисперсійного бентоніту. В умовах вільного доступу кисню ОВП водного розчину складає +300 – +320 мВ.

Поведінка пластини з вуглецевої сталі у контакті з бентонітом

Зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі до і після контакту із бентонітом показані на рисунках 1 і 2.

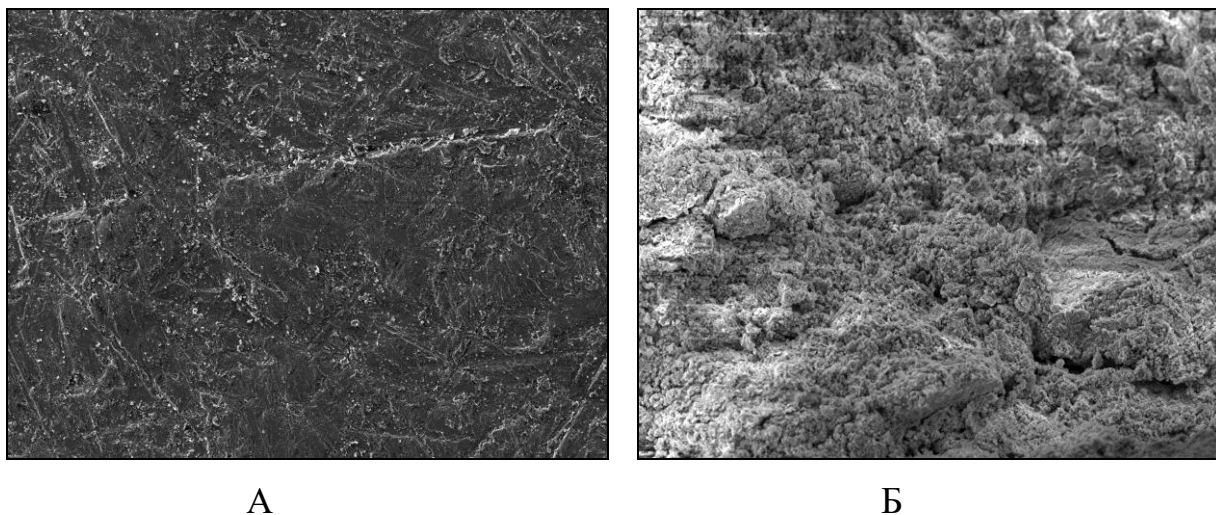
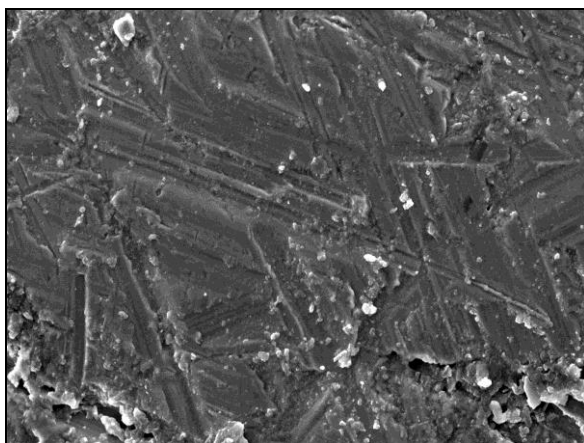
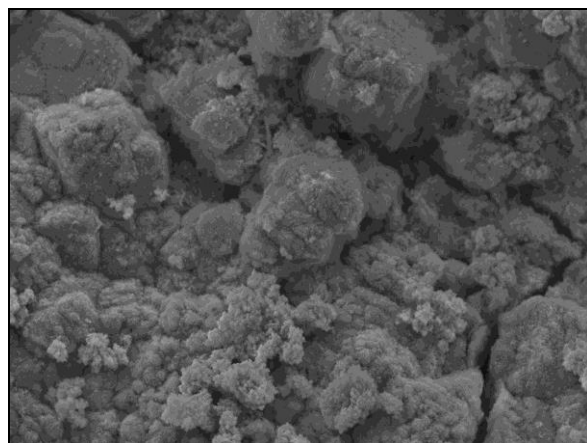


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі до контакту із бентонітом – А; після 15-місячного контакту із бентонітом – Б. $\times 400$.



А



Б

Рис. 2 – СЕМ зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі до контакту із бентонітом – А; та після 15-місячного контакту із бентонітом – Б. $\times 3500$.

Як видно з рисунків, 1 і 2 поверхня пластини з вуглецевої сталі, що перебувала у контакті із бентонітом, вкрита шаром відкладів продуктів корозії складного рельєфу. Продукти корозії відкладені нерівномірно по поверхні металевої пластини.

Проведені дослідження показали [9], що за аеробних умов на поверхні пластини з вуглецевої сталі утворюється поверхнева плівка продуктів корозії з високим вмістом Fe(III), яка представлена Fe(II)-Fe(III) шаруватими подвійними гідроксидами або гідроксикарбонатами Green Rust, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, магнетитом (Fe_3O_4), різними видами FeOOH (гетит, лепідокрокит).

На рис. 3 А представлено СЕМ-зображення механічно очищеної від продуктів корозії поверхні Сталь-5. Очевидно, що на неоднорідностях та дефектах поверхні виникають сприятливі умови для зародкоутворення, а входження до структури вуглецевої сталі частинок різної природи (фериту, графіту, вюстити, цементиту) призводить до самовільного поділу поверхні на анодні та катодні ділянки і перебігу просторово-розділеної реакції анодного розчинення залізної складової та катодної деполяризації кисню. Первинними продуктами такого електрохімічного процесу є катіони Fe^{2+} та аніони OH^- , які, разом із складовими повітря – киснем і вуглекислим газом, беруть участь у зародженні первинної поверхневої мінеральної фази – гідроксикарбонатного Green Rust (Рис. 3Б, 4). Згідно кінетичних досліджень, за окисних умов формування цієї структури на поверхні сталі триває протягом 1-3 год, після чого вона частково або повністю окиснюється та перетворюється на магнетит або лепідокрокит (Рис. 3В, 4).

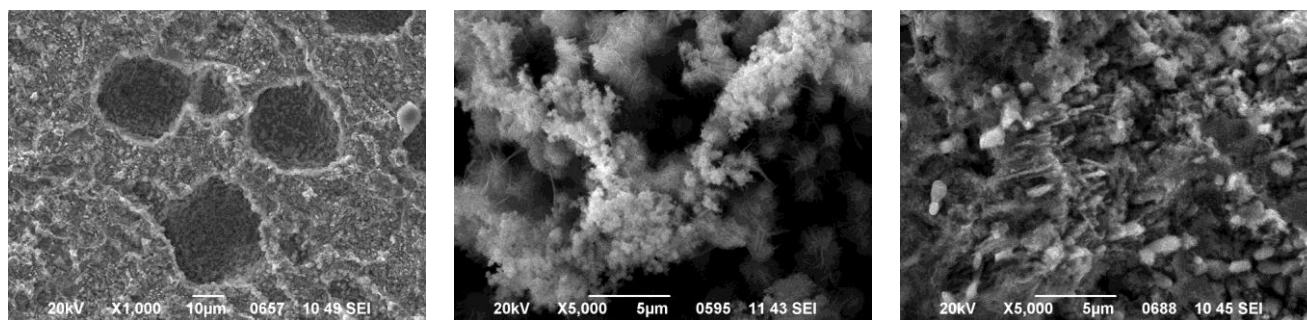


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі: а – очищена поверхня; б – зародкова фаза *Green Rust*; в – окиснена поверхня з розвиненими частинками лепідокрокіту (голки) і магнетиту (сферичні утворення).

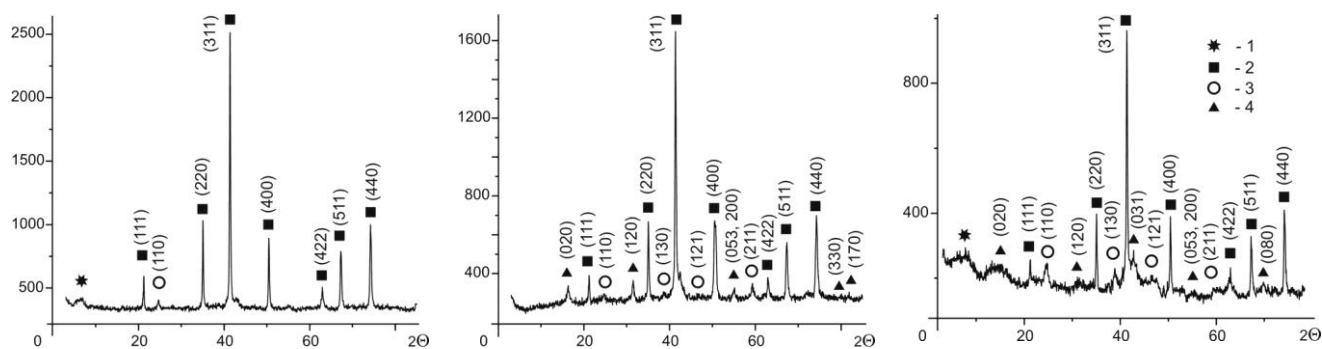


Рис. 4. Рентгенограми мінеральних фаз, отриманих на поверхні пластини з вуглецевої сталі у контакті з водним розчином. Цифрами позначені фази: 1 – *Green Rust*, 2 – магнетиту, 3 – гетиту, 4 – лепідокрокіту.



Рис. 5. Зовнішній вигляд пластини вуглецевої сталі у контакті з бентонітом. А – через 5 місяців; Б – 7 місяців; В – 14 місяців.

Візуальні спостереження за станом пластини з вуглецевої сталі у зоні безпосереднього контакту із бентонітом засвідчили значні корозійні ушкодження пластини та змінення складу бентонітової глини і її властивостей. По контурам пластини сформувався характерний ореол, що пояснюється рухом фронту розповсюдження продуктів корозії пластини (рис. 5, 6)

Бентоніт в процесі еволюції дослідної системи поступово втрачає свій зеленувато-сірий колір і забарвлюється у буро-коричневий; він набагато гірше вбирає воду у порівнянні із початковим станом. Пластина з вуглецевої сталі, що доступна візуальному огляду, поступово темнішає. Бентоніт виявляє зміни у своїй механічній поведінці: він втрачає свою пластичність і в ньому з'являються різні за розміром тріщини. Розміщення фронту забарвлення бентоніту, спричиненого надходженням до останнього продуктів корозії вуглецевої сталі, більш чітко можна побачити на рис. 6, який представляє собою фотографію, зроблену з нижньої частини чаші системи, що містить сталеву пластину в середовищі бентоніту.

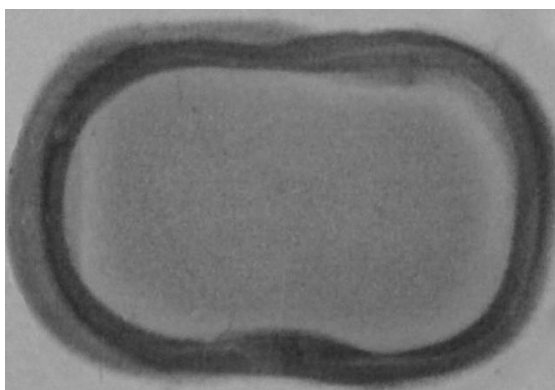


Рис. 6. Утворення фронту продуктів корозії навколо пластини з вуглецевої сталі у контакті з бентонітом. 1 - незмінений бентоніт; 2 - контур сталеві пластины, розміщеної в бентоніті; 3 – бентоніт, змінений продуктами корозії сталі.

Як видно із рис. 6, на пластині з вуглецевої сталі після контакту із бентонітом присутній шар продуктів корозії сталі. Корозія пластинки розвивалася нерівномірно, про що свідчить нерівність її країв.

Надходження продуктів корозії заліза до бентоніту підтверджується даними рентген-флуоресцентного аналізу. Порівняння спектрів флуоресценції бентоніту до і після контакту із сталеві пластиною засвідчило збільшення концентрації заліза у бентоніті (рис. 7). Дані СЕМ та рентгеноспектрального аналізу демонструють, що у ореолі навколо пластини з вуглецевої сталі концентрація Fe на декілька відсотків вища за фоновий рівень незміненого бентоніту (рис. 3).

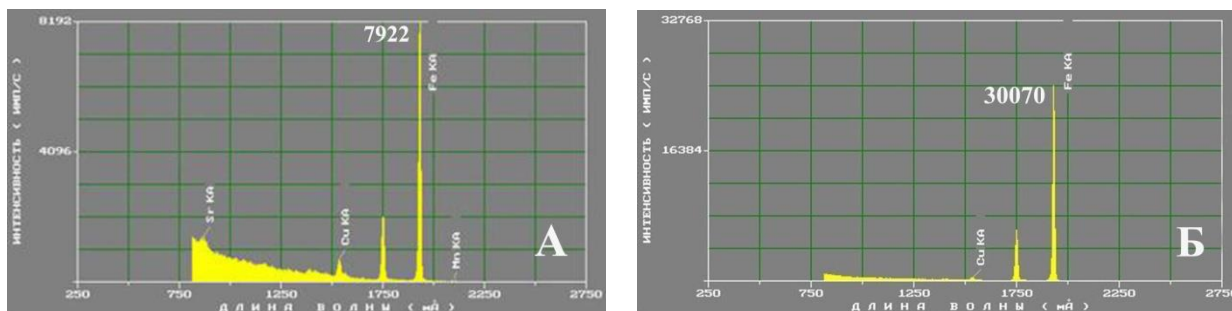


Рис. 7. Спектр флуоресценції вихідного бентоніту (А) та бентоніту після контакту із пластиною з вуглецевої сталі (Б) у рентгенівських променях.

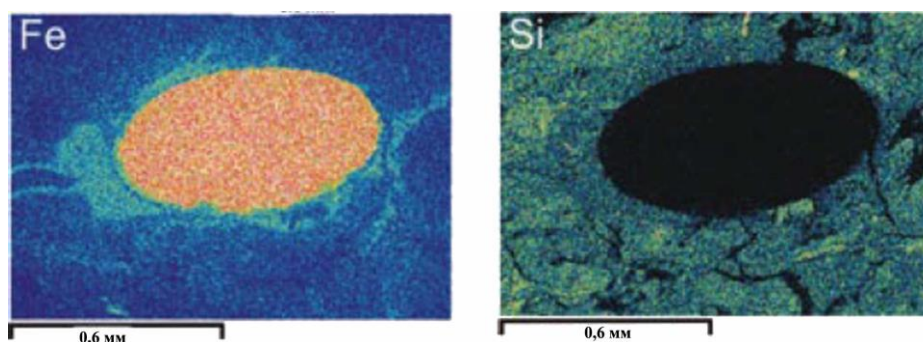


Рис. 8. Карти енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії розподілу Fe та Si навколо пластини з вуглецевої сталі у контакті з бентонітом.

Продукти корозії теоретично можуть осаджуватися в будь-якій точці ГС, проте найбільш вірогідним є їх утворення поблизу поверхні контейнера, де концентрації розчинених форм Fe(II) є найвищими. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ переходить у магнетит Fe_3O_4 , який з часом може перетворюватися на сидерит FeCO_3 . Після утворення сидерит в умовах радіогенних температур ГС може розкладатися, утворюючи розчинні іони карбонату заліза. Джерелом карбонату у системі залізо-бентоніт є кальцит, який присутній у вигляді мінеральної домішки в бентоніті.

За результатами експериментів було показано, що на корозійній межі розділу метал-бентоніт сидерит може взаємодіяти з глинистими мінералами, і таке перетворення може виступати в ролі резервуару Si [10]. У глині кількість розчиненого Si контролюється розчинністю кварцу. Тому збільшення розчиненого Si, ймовірно, сприятиме утворенню глинистих мінералів із високим вмістом заліза. Крім того, основні умови сховища сприяють осадженню перехідних глинистих фаз, багатих металами (зокрема, Fe). Після повного окиснення заліза основні умови більше не будуть підтримуватися і при буферизації глини і

розчинення скла можуть бути встановлені умови з близьким до нейтрального рН. Такі умови сприяють осадженню чистого Fe (III) або змішаного (Fe (II), Fe (III)) шаруватого силікату або сидериту. Очікується, що в певний момент часу магнетит повністю розчиниться.

Існуючі на даний час експериментальні дані містять інформацію про наслідки взаємодії Fe(II) з бентонітом [11,12]. Ця взаємодія проходить двома шляхами: один передбачає утворення збагачених залізом смектитових глин, таких як сапоніт і нонтроніт; а другий – утворення ненабухаючих глинистих мінералів, таких як хлорити. Першорядним питанням є те, що набухаючі смектитові глини можуть видозмінюватись на ненабухаючі види, що призведе до втрати властивостей бентонітового буферу: тиску набухання, зменшення сорбційної ємності, порушеної герметизуючої здатності. У межах ореолів розповсюдження продуктів корозії заліза, що безпосередньо прилягають до зразків сталі, відбувається усадка і розтріскування глинистої матриці. Розтріскування у місцях контакту із залізом може бути пояснене частковим перетворенням монтморилоніту на залізистий діоктаедричний смектит типу сапоніту і нонтроніту або хлориту. Спостерігається також зниження іонообмінної ємності бентоніту, що зазнав змін після контакту і залізом [2, 13].

Швидкість корозії сталі у анаеробних умовах гранітних підземних вод Швеції, що визначалася за різних температур, становить від 10 до 30 мкм \times рік⁻¹ на початку дослідів, але після утворення плівки з продуктів корозії швидкість корозії знижується до < 0,1 мкм \cdot рік⁻¹ [14]. Зазначається, що початкова швидкість корозії збільшується з підвищенням температури. У роботі [15] швидкість корозії відповідає значенням близько 15-30 мкм \cdot рік⁻¹, розрахованим на основі результатів експериментів у глинистому середовищі. Математичне моделювання корозії сталі також дає результат 1 мкм \times рік⁻¹ за базовим сценарієм [5].

Поведінка пластини з нержавіючої сталі у контакті з бентонітом

Нержавіюча сталь розглядається як потенційний матеріал каністр для використання у гарячих та сухих, з оксидними умовами, сховищах, розташованих у туфових породах (США); у гарячих та сухих сховищах, побудованих у солях (Німеччина); в умовах ґрунтових вод із низьким вмістом солей і в оточенні вологих глин (Бельгія) [16]. Зазначається, що до переваг застосування нержавіючої сталі як матеріалу каністри належить мінімальний її вплив на бентоніт. За присутності іонів хлору та тіосульфату спостерігався розвиток точкової корозії таких каністр.

За час проведення дослідів на поверхні пластини із нержавіючої сталі не виявлено жодних ознак змін (рис. 9, 10). Бентоніт, який перебував у безпосередньому контакті із

зазначеними пластинами, зберіг свою пластичність та початковий зеленувато-сірий колір. Мікроскопічне дослідження пластин також не виявило змінень їх поверхні.

Рентген-флуоресцентний аналіз бентоніту, що перебував у контакті із пластинами, не виявив майже ніяких відмінностей у спектрах флуоресценції у рентгенівських променях. Бентоніт не відрізняється від свого початкового стану і слідів переходу компонентів корозії нержавіючої сталі до бентоніту за увесь час проведення дослідів не виявлено.

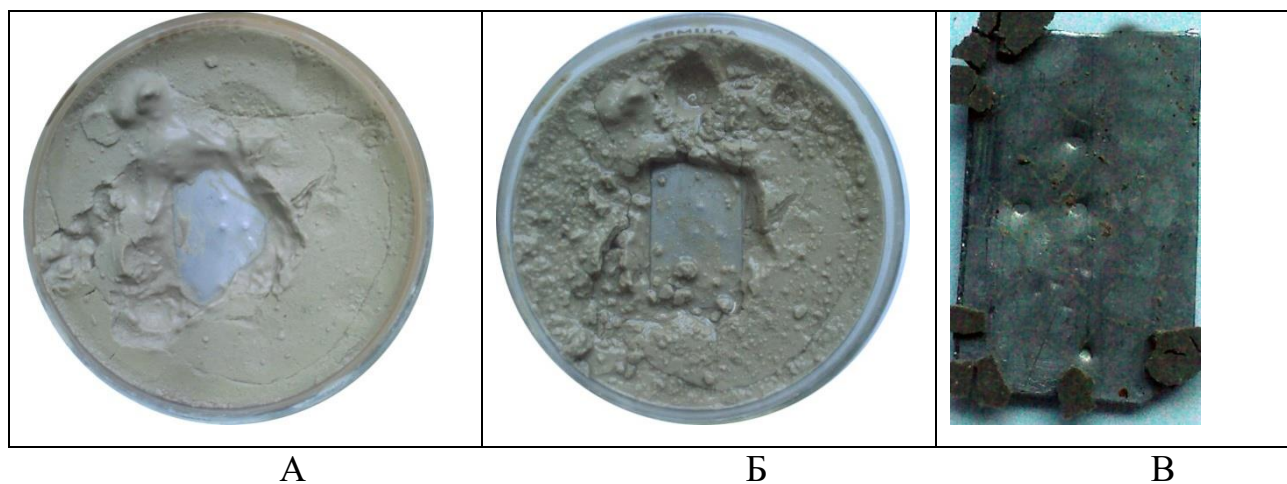


Рис. 9. Пластина із нержавіючої сталі у контакті з бентонітом через 8 місяців – А; через 14 місяців – Б, та поверхня тієї ж пластини, яка перебувала у контакті із бентонітом, після завершення дослідів – В

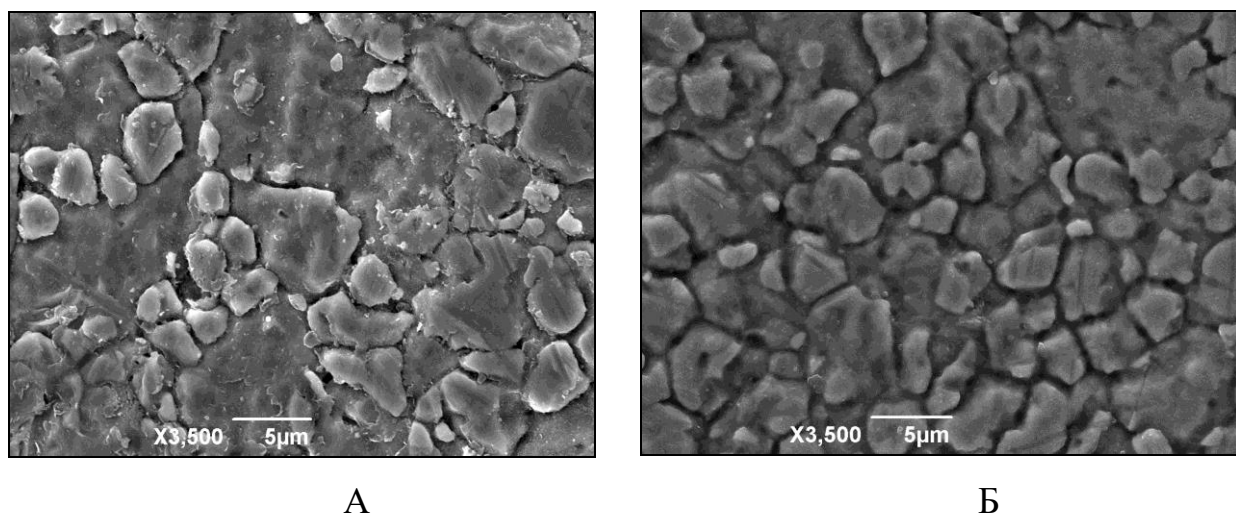


Рис. 10. Поверхня пластини із нержавіючої сталі після 15-місячного контакту із бентонітом – А; після 15-місячного контакту з імітованою природною водою – Б.

Висновки

Результати експериментальних досліджень процесів корозії пластин сталі (вуглецева і нержавіюча сталь) у контакті з глинистим бар'єрним матеріалом (бентонітом) та взаємодії продуктів корозії з глиною в модельних аеробних умовах геологічного сховища РАВ дозволили зробити наступні висновки:

- корозійні процеси на пластинах сталі (вуглецева і нержавіюча сталь) у контакті з глинистим бар'єрним матеріалом (бентонітом) протікають менш інтенсивно, ніж у імітованій природній воді, з утворенням різних продуктів корозії;

- найбільш значущих корозійних змін зазнали зразки вуглецевої сталі (сталь 5), причому корозійні процеси у водному середовищі відбувалися більш інтенсивно;

- перебування вуглецевої сталі у середовищі насиченого (імітованою) водою бентоніту спричинює не лише корозійні ураження власне сталі, але і змінення механічних та хімічних властивостей прилеглого до зони контакту бентоніту за рахунок міграції продуктів корозії заліза до бентоніту. У бентоніті, що зазнав змін, спостерігається зміна забарвлення, стягування, розтріскування, здатність до набухання, зміна величин та характеру іонообмінної ємності. Рухомі продукти корозії заліза проникають в бентоніт, у тому числі і через утворені тріщини, і відкладаються у його міжшаровому просторі у вигляді тонких наносів оксиду або гідроксиду заліза на стінках мікротріщин і осаджуються на зовнішній поверхні глинистих кристалітів, зменшуючи гідрофільність бентонітів. У той же час за даних умов експериментів із застосуванням наявних аналітичних методів дослідження не виявлено трансформації монтморилоніту у нонтроніт, сапоніт або хлорит, у яких іони Fe^{+3} входять до складу кристалічної ґратки у значній кількості;

- за час проведення дослідів на поверхні пластини із нержавіючої сталі не виявлено жодних ознак змін. Бентоніт, який перебував у безпосередньому контакті із зазначеними пластинами, також не зазнав змін. Слідів переходу елементів нержавіючої сталі до бентоніту не виявлено;

- результати, отримані в ході проведеного дослідження, добре співвідносяться із результатами подібних досліджень, виконаних у інших організаціях на різних бентонітових зразках.

- у майбутніх дослідженнях для прогнозування довгострокового використання матеріалу контейнеру і бентонітового буфера у різних водних середовищах слід враховувати мінералого-геохімічні процеси, які викликані корозією контейнеру і можливим перетворенням бентонітового буфера у всіх часових масштабах існування ГС, а також динамічний і складний мікроструктурний розвиток продуктів взаємодії і їх вплив на

міграцію радіонуклідів. Проведення таких досліджень є складним завданням і має включати в себе розробку нових, інноваційних та контрольованих експериментів у поєднанні з сучасними мікро-аналітичними інструментальними методами, за результатами яких, отримані дані можуть бути перевірені на розроблених прогностичних математичних моделях.

ЛІТЕРАТУРА

1. Норми радіаційної безпеки України, доповнення: Радіаційний захист від джерел потенційного опромінення. (НРБУ-97/Д-2000 - ДГН 6.6.1.-6.5.000-2000).
2. TR-09-03. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 2). – Stockholm: SKB, 2009. – 72 p.
3. TR-13-27. Localised corrosion of copper canisters in bentonite pore water. – Stockholm: SKB, 2013. – 38 p.
4. *M.H. Bradbury, U. Berner, E. Curti, W. Hummel, G. Kosakowski, T. Thoenen.* The Long Term Geochemical Evolution of the Nearfield of the HLW Repository. NAGRA. TECHNICAL REPORT 12-01
5. *Sirpa Kumpulainen, Leena Kiviranta, Torbjörn Carlsson, Arto Muurinen, Daniel Svensson, Hiroshi Sasamoto, Mikatzu Yui, Paul Wersin, Dominic Rosch.* Long-Term Alteration of Bentonite in the Presence of Metallic Iron. POSIVA .Working Report 2010-71.
6. POSIVA. Expected evolution of a spent nuclear fuel repository at Olkiluoto, Revised October 2007. Posiva Report 2006-05.
7. Technical Report NTB 01-08. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modeling. – Wettingen: NAGRA, 2002. – 52 p.
8. Report CC-96/1. Water, gas and solute movement through argillaceous media / Horseman, S.T., Higgo, J.J., Alexander, J., & Harrington, J.F. – Paris: Nuclear Energy Agency, OECD, 1996). – 290 p.
9. *Лавриненко О.М., Шабалін Б.Г.,* Характеристика наноразмерных частиц магнетита, образующихся на поверхности стали в процессе коррозии // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців. Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції. Криворізький національний університет, 22-24 березня 2017 р. Кривий Ріг 2017. – С.47-52.
10. *Gaucher E.C., Tournassat C., Pearson F.J., Blanc P., Crouzet C., Lerouge C., Altman S.,* 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6470–6487.

11. *King F.* 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland.
12. TR-00-22. Long term test of buffer material. Final report on the pilot parcels. – Stockholm: SKB, 2000. – 131 p
13. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 1). – Stockholm: SKB, 2009. – 56 p.
14. TR-01-22. The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. – Stockholm: SKB, 2001. – 46 p.
15. Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. Combarieu G., Schlegel M.L. , Neff D., Foy E., Vantelon D., Barboux P., Gin S. // *Applied Geochemistry*.– 2011.– N26.– P. 65–79
16. *King F.* 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland.

REFERENCES

1. Normy radiatsiinoi bezpeky Ukrainy, dopovnennia: Radiatsiinyi zakhyst vid dzherel potentsiinoho oprominennia.[Norms for radiation safety, addition: Radiation protection from sources of potencial irradiation] (NRBU-97/D-2000 - DGN 6.6.1.-6.5.000-2000) [*in Ukrainian*]
2. TR-09-03. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 2). –Stockholm: SKB, 2009. – 72 p. [*in English*].
3. TR-13-27. Localised corrosion of copper canisters in bentonite pore water. – Stockholm: SKB, 2013. – 38 p. [*in English*].
4. M.H. Bradbury, U. Berner, E. Curti, W. Hummel, G. Kosakowski, T. Thoenen. The Long Term Geochemical Evolution of the Nearfield of the HLW Repository. NAGRA. TECHNICAL REPORT 12-01 [*in English*].
5. Sirpa Kumpulainen, Leena Kiviranta, Torbjörn Carlsson, Arto Muurinen, Daniel Svensson, Hiroshi Sasamoto, Mikatzu Yui, Paul Wersin, Dominic Rosch. Long-Term Alteration of Bentonite in the Presence of Metallic Iron. POSIVA .Working Report 2010-71 [*in English*].
6. POSIVA. Expected evolution of a spent nuclear fuel repository at Olkiluoto, Revised October 2007. Posiva Report 2006-05 [*in English*].
7. Technical Report NTB 01-08. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modeling. – Wettingen: NAGRA, 2002. – 52 p. [*in English*]

8. Report CC-96/1. Water, gas and solute movement through argillaceous media / Horseman, S.T., Higgo, J.J., Alexander, J., & Harrington, J.F. – Paris:Nuclear Energy Agency, OECD, 1996). – 290 p. [*in English*]
9. O. Lavrynenko, B. Shabalin. Harakteristika nanorazmernyih chastits magnetita, obrazuyuschihsya na poverhnosti stali v protsesse korrozii [Characteristics of nano-sized magnetite particles generated on steel surface during its corrosion] // Suchasna heolohichna nauka i praktyka v doslidzhenniakh studentiv i molodykh fakhivtsiv. Materialy KhIII Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii. Kryvorizkyi natsionalnyi universytet, 22-24 bereznia 2017 r. Kryvyi Rih 2017. – S.47-52. [*in Russian*]
10. Gaucher, E.C., Tournassat, C., Pearson, F.J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C., Altmann, S., 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6470–6487. [*in English*]
11. King, F. 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland [*in English*]
12. TR-00-22. Long term test of buffer material. Final report on the pilot parcels. – Stockholm: SKB, 2000. – 131 p. [*in English*].
13. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 1). –Stockholm: SKB, 2009. – 56 p. [*in English*].
14. TR-01-22. The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. – Stockholm: SKB, 2001. – 46 p. [*in English*].
15. Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. Combarieu G., Schlegel M.L. , Neff D., Foy E., Vantelon D., Barboux P., Gin S. // *Applied Geochemistry*.– 2011.– N26.– P. 65–79 [*in English*].
16. King F. 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland [*in English*].

ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИИ И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ – БЕНТОНИТОВЫЙ БУФЕР

Шабалин Б.Г., Злобенко Б.П., Лавриненко О.М., Бугера С.П.

Шабалин Б.Г. д.г.н., вед.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», b_shabalin.ukr.net
Злобенко Б.П. ст.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», borys.zl@gmail.com
Лавриненко О.М., д.хим.н., вед.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», o_lavrynenko@ukr.net
Бугера С.П. м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», IGNS_Buhera@nas.gov.ua

В статье приводятся предварительные результаты экспериментального исследования процессов коррозии и минералообразования пластин углеродистой и нержавеющей стали в контакте с глинистым барьерным материалом (бентонитом) и взаимодействия продуктов коррозии стали с глиной в модельных аэробных условиях геологического хранилища. Образцы глины и стали после экспериментов исследовались методами рентген-флуоресцентного анализа, инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии.

Установлено, что коррозионные процессы на пластинах стали (углеродистая и нержавеющая сталь) в контакте с глинистым барьерным материалом (бентонитом), протекают менее интенсивно, чем в имитированной природной воде с образованием различных продуктов коррозии. Наиболее значимых коррозионных изменений претерпели образцы углеродистой стали (ст. 5), причем коррозионные процессы в водной среде происходили наиболее интенсивно. Пребывание углеродистой стали в среде насыщенного (имитируемой) водой бентонита вызывает не только коррозионные поражения собственно стали, но и изменение механических и химических свойств прилегающего к зоне контакта бентонита за счет миграции продуктов коррозии железа в бентонит. В бентоните, претерпевшем изменения, наблюдается изменение окраски, свойств стягивания, растрескивание, способности к набуханию, изменение величин и характера ионообменной емкости. Подвижные продукты коррозии железа проникают в бентонит, в том числе и через образованные трещины, и откладываются в его межслоевом пространстве в виде тонких наносов оксида или гидроксида железа на стенках микротрещин и осаждаются на внешней поверхности глинистых кристаллитов, уменьшая гидрофильность бентонитов. В то же время, при данных условиях экспериментов с применением имеющихся аналитических методов исследования не выявлено трансформации монтмориллонита в нонтронит, сапонит или хлорит, в которых ионы Fe^{+3} входят в состав кристаллической решетки в значительном количестве. За время проведения опыта на поверхности пластины из нержавеющей стали не обнаружено никаких признаков изменения. Бентонит, который находился в непосредственном контакте с указанной пластиной, также не претерпел изменений. Следов перехода элементов нержавеющей стали в бентонит не обнаружено.

Ключевые слова: геологическое хранилище, металл канистры, бентонит, коррозия.

CORROSION PROCESSES AND MINERALIZATION IN METAL-BENTONITE BUFFER SYSTEM

B. Shabalin, B. Zlobenko, O. Lavrynenko, S. Buhera

B. Shabalin Dr.Habil.Geol. sciences., principal specialist, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», b_shabalin.ukr.net

B. Zlobenko senior specialist, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», borys.zl@gmail.com

O. Lavrynenko Dr.Habil.Chem. sciences., principal specialist, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», o_lavrynenko@ukr.net

S. Buhera junior researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», IGNS_Buhera@nas.gov.ua

The article presents the preliminary results of the experimental study of the corrosion and mineral formation processes on carbon and stainless steel plates contacting with a clay barrier material (bentonite) as well as the steel corrosion products interaction with the clay under simulated aerobic conditions of the geological repository. After the interaction, the clay and steel

samples were studied by X-ray fluorescence analysis, infrared spectroscopy and electron microscopy. The corrosion processes at the steel-bentonite interface have been discovered to be less intensive than in a simulated natural water. The carbon steel samples have undergone the most significant corrosive changes, with the corrosion processes in the aqueous medium being most intensive. In the water-saturated bentonite medium, not only the carbon steel is corroded but the mechanical and chemical properties of the bentonite in the adjacent zones also change due to the corrosion products migration into it.

The transformed bentonite demonstrates changes in the colour, alteration of shrinkage, cracking, and swelling properties, and change of ion exchange capacity values and character. The mobile Fe corrosion products penetrate into bentonite and deposit in its interlayer space in the form of thin iron oxide or iron hydroxide deposits on the walls of microcracks and the outer surface of clay crystals, reducing the hydrophilicity of the bentonites. At the same time, under the given experimental conditions, transformation of montmorillonite into nontronite, saponite or chlorite (which crystalline lattice holds a significant number of Fe^{+3} ions) was not revealed by the available analytical methods. In the course of the experiment, no corrosion signs were found on the stainless steel plate surface. The bentonite, which was in direct contact with the plate, also did not undergo any changes. Any traces of transition of stainless steel elements into bentonite have not been found.

Key words: geological repository, metal canisters, bentonite, corrosion.

УДК: 550.4.422:631:66.047

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Жарин И.С.

Федоренко Ю.Г. н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Розко А.Н. ст.н.с., канд.геол.н., Институт геохимии минералогии и рудообразования НАН Украины al.rozko@gmail.com

Жарин И.С. вед.специалист, Центр инновационных технологий Национального Авиационного Университета

Влагопоглощение глинополимерными композитами происходит как путем конденсации влаги в гидрофильных порах и капиллярах, так и за счет внедрения конденсата в стенки пор и капилляров под действием осмотических сил, обуславливающих набухание образцов.

Гигроскопическая влажность образцов при 12÷16°C может достигать более 75% и зависеть от температуры активирования, состава и условий их полимеризации.

Активация образцов выше 150°C снижает суммарное влагопоглощение композитами, по-видимому, за счет деструкции и частичной имидизации в полимерной компоненте. Способность глинополимерных композитов поглощать значительное количество паров воды в сочетании с их невысокой стоимостью позволяет прогнозировать применение этих материалов в процессах понижения высокой влажности, при борьбе с коррозией, для консервирования и длительного хранения оборудования и т.д.

Ключевые слова: глинополимерные композиты, набухание, гигроскопичность, влагопоглощение.

Введение

Свойство материалов поглощать влагу из воздуха (гигроскопичность) играет важную роль при организации процессов сушки и увлажнения, длительном хранении, борьбе с коррозией, транспортировке грузов в условиях повышенной влажности и т. д.

Для уменьшения влажности воздуха и тем самым снижения воздействия влаги на материалы и изделия используются силикагели различных марок, которые после прогрева (активирования) становятся достаточно гигроскопичными и применяются в случаях упомянутых выше.

В последние десятилетия были разработаны и находят практическое применение новые материалы – глинополимерные композиты и нанокомпозиты: КАВЕЛАСТ, НАТЛЕН-1, НАТЛЕН-2, ИзоРиФ-1 и другие. Эти вещества получены путем соединения минерального вещества (чаще всего глины) с органическим полимером. В качестве последнего используют полиакриламид, полиакрилат натрия или кальция, акриловую кислоту и др. Соотношение между количеством минеральных веществ и полимеров может меняться в широких пределах в зависимости от направления использования этих композитов.

Значительный интерес среди глинополимерных материалов, благодаря их низкой стоимости, вызывают композиты, содержащие 50% и более минеральной компоненты – бентонитовой глины. Такие композиты на основе бентонитовой глины, акриламида и

© Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Жарин И.С. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

акрилата натрия были синтезированы методами термо- или свободно-радикальной полимеризации. Получены сведения об их свойствах: набухания в воде и водных растворах солей [1], сорбции радионуклидов и тяжелых металлов [2, 3], полимеризации с длительным индукционным периодом [4], снижением фильтрации воды или водных растворов и т.д.

Влагопоглощающие свойства (гигроскопичность) пористых композитов практически не рассматривались.

Целью данной работы было изучение процессов, происходящих с композитами при контакте с насыщенными парами воды.

Экспериментальная часть

Для опытов методом термополимеризации были получены образцы крупнопористых глинополимерных композитов (рис. 1), которые в сухом виде содержали бентонита 66,2 %, полиакрилата натрия 26,3%, остальные 7,5 % составляли N,N' – метиленбисакриламид, персульфат аммония, карбонат натрия, акриловая кислота.



Рис. 1. Образец крупнопористого глинополимерного композита

Образцы массой 4÷6 г высушивали при температуре 105°C в течение 12 часов. Одновременно в тех же условиях сушились (активировались) силикагели марок КСКГ, МСКГ, МСМК. После сушки все образцы взвешивались и помещались в эксикатор, на дне которого была вода, т.е. образцы все время находились в атмосфере насыщенных паров воды. Спустя некоторое время образцы извлекались, взвешивались и возвращались в эксикатор для продолжения влагопоглощения. По результатам измерений рассчитывалась гигроскопическая влажность (w). Полученные результаты представлены на рис 2.

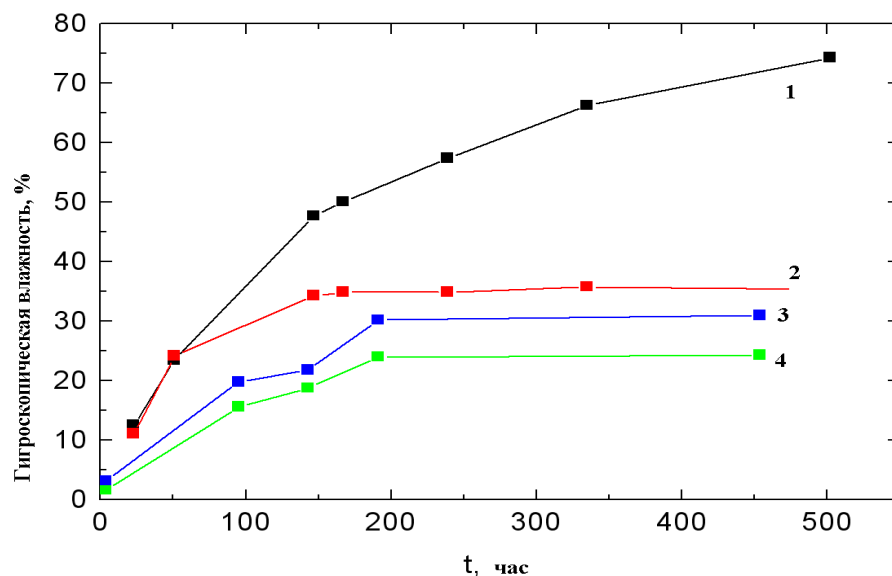


Рис. 2 Кинетика повышения гигроскопической влажности композита (1) и различных марок силикагелей КСКГ - (2), МСКГ - (3), МСМК - (4).

Если композит и силикагель после гигроскопического увлажнения высушить при 105°C до постоянной массы и поместить в атмосферу насыщенных паров воды, то они повторно поглощают влагу с кинетикой, близкой к первоначальной (рис. 3). Все образцы находились в одном эксикаторе.

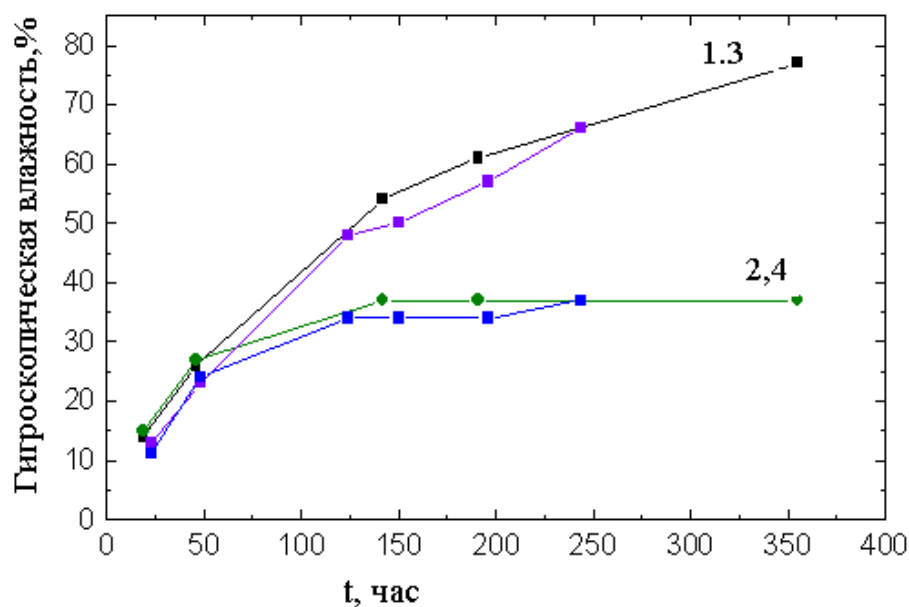


Рис. 3 Кинетика повторного повышения гигроскопической влажности образцов композит (1, 3) и силикагеля КСКГ (2, 4) после сушки при T 105°C.

Некоторые силикагели рекомендуется активировать при температуре свыше 150°C. Сравнительные результаты влагопоглощения, полученные после активирования силикагеля и композита при температуре 160°C, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влагопоглощение композитом и силикагелем после активации при температуре 160°C.

Продолжительность эксперимента, час	Влагопоглощение, %	
	Композит	Силикагель КСКГ
225	35,9	31,0
295	54,0	55,0
537	57,8	65,5
605	59,3	75,7

Обсуждение результатов

Известно, что размер областей когерентного рассеивания (ОКР) вдоль нормали к базальным плоскостям кристаллитов основного минерала бентонитовых глин – монтмориллонита, составляет (7÷10) нм [5].

В работе [6] показано, что размер ОКР совпадает с толщиной кристаллитов. Глинистые минералы со слоистой структурой имеют при таких толщинах кристаллитов удельную поверхность 60÷80 м²/г. Если в монтмориллоните производится замена межслоевых катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на катионы Na⁺, то связь между слоями ослабевает и кристаллиты монтмориллонита могут расслаиваться, тем самым увеличивая удельную поверхность образцов, которые в водной суспензии превращаются в глинистый гидрогель. При синтезе композитов в такой гидрогель вводятся молекулы мономера – акрилата натрия. После распределения мономера в объеме производится полимеризация, в результате которой формируется объемная полимерная сетка из полимерных цепочек, сшитых друг с другом молекулами N,N' – метиленбисакриламида, а также глинистыми частицами, благодаря наличию на их поверхности активных центров. В итоге получается совокупность высокодисперсных глинистых частиц среди полимерных цепочек – глинополимерный композит.

Если после синтеза композит высушить, то из него удалится вода и он уменьшится в объеме, сожмутся поры и капилляры и в конце сушки он превратится в твердое вещество с порами и капиллярами, сопоставимыми по величине с размерами глинистых частиц. В таком виде композит, имеющий разветвленную систему тонких гидрофильных пор и капилляров, приближается по структуре к силикагелям и может рассматриваться как вещество, способное

поглощают пары воды за счет их капиллярной конденсации в гидрофильных капиллярах. Сказанное подтверждается начальными участками кривых (рис. 2, 3).

В отличие от твердых силикагелей, композиты при контакте с водой начинают набухать под действием осмотических сил. Объем образцов в этом случае возрастает за счет увеличения диаметров пор и капилляров. Процесс набухания накладывается на конденсацию в капиллярах и зависит от состава композитов, режимов полимеризации, соотношения между минеральной и органической компонентами композитов, температуры опытов и т.д.

В ограниченном объеме (эксикаторе) при отношении объема композита к внутреннему объему эксикатора как 1 : 200 25 г композита в виде псевдокубических частиц, имеющих суммарную наружную поверхность около 90 см², после предварительной сушки при температуре 110°C в течение 6 часов снижали относительную влажность с 70% до 7 ± 2 %.

В насыщенных парах воды при температуре 12-16°C выдерживались образцы бентонитовой глины (Са, Mg форм монтмориллонита) основного минерального компонента глинополимерных композитов и полимерного материала Экофлок, представляющего сополимер акрилата натрия и акриловой кислоты – близкого аналога полимерной компоненты в композитах. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Влагопоглощение бентонитом и суперабсорбентом марки Экофлок.

Продолжительность эксперимента, час	Влагопоглощение, %	
	Бентонит	Экофлок
25	21	11
144	25,8	43,8
317	27,5	63,1
408	28,4	72,1
600	30,8	85

Показано, что практически не набухающая Са, Mg форма бентонитовой глины поглощая влагу преимущественно за счет капиллярной конденсации, имеет гигроскопическую влажность намного меньше, чем глинополимерный композит. А достаточно высокие показатели гигроскопической влажности Экофлока создаются за счет его набухания под действием осмотических сил. Образец размягчается и становится липким.

Если условно составить смесь бентонитовой глины и Экофлока в пропорциях минеральной и полимерной компонент глинополимерного композита и оценить влагопоглощение такой смеси, то окажется, что за одинаковый период времени такая смесь будет иметь влагопоглощение около 43 %, что примерно в 1,7 раза меньше, чем влагопоглощение глинополимерного композита. При синтезе в композите формируется

структура гидрофильных пор. По-видимому, за счет дополнительного участия активных центров, расположенных на поверхности глинистых частиц, в процессах полимеризации такие поры повышают влагопоглощение композитов.

Выводы

Установлено, что глинополимерные композиты с содержанием минеральной компоненты (бентонитовой глины) более 50 %, полученные методом термополимеризации и активированные при температуре 105°C, являются гигроскопичными материалами.

Показатели гигроскопической влажности композитов в начале процесса влагопоглощения сопоставимы с показателями силикагелей, активированных при той же температуре. Наряду с капиллярной конденсацией в образцах происходит влагопоглощение, обусловленное осмотическими силами. В результате суммарное влагопоглощение становится больше, чем у силикагелей разных марок. После сушки при повторном влагопоглощении этот процесс повторяется.

Активация образцов выше 150°C повышает влагопоглощение силикагелями и снижает суммарное влагопоглощение композитами, по-видимому, за счет деструкции и частичной имидизации в полимерной компоненте.

Способность глинополимерных композитов поглощать значительное количество паров воды в сочетании с их невысокой стоимостью позволяет прогнозировать применение этих материалов в процессах понижения высокой влажности, при борьбе с коррозией, для консервирования и длительного хранения оборудования и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия. // Высокомолекулярные соединения. – 2002. – Серия А, т.44, №5, – С.802-808.
2. Litvinenko Yu.V., Fedorenko Yu.G., Rozko A.N., Kadoshnikov. V.M., Yurzhenko V.V. Special polymeric mineral composites With increased sorption activity to the transition metal ions / Материалы конференции 2nd CEEP Workshop on Polymer Science, (24 - 25 october 2014). – Institute Macromolecular chem. Lasi, Romania, 2014. – P. 166-168.
3. Розко А.М. Федоренко Ю.Г., Коромысличенко Т.И., Шабалин Б.Г Сорбція ^{137}Cs та ^{90}Sr глинополімерними (нано)композитами з сольових розчинів // Пошукова та екологічна геохімія, № 1 (13), 2013 – С. 20 – 23.
4. Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Туронок О.Ч., Мазер Є.О. Спосіб формування тривалого індукційного періоду полімерізації // Патент № 90732. Бюл. № 11. 10.06.2014.

5. Шаркина Э.В. Федоренко Ю.Г., Куковский Е.Г. О субмикроскопической структуре минералов. // Минер. журнал. – 1980. – № 2. – С. 44-52.
6. Федоренко Ю. Г., Куковский Е. Г., Кадошников В.М., Шаркина Э.В. Рентгеновское изучение особенностей тонкой структуры кристаллов природных и модифицированных каолинитов // Сб. Кристаллохимия и структурные особенности минералов. – Л.: Наука, 1976. – С.71 – 75.

REFERENCES

1. O. Evsikova, S. Starodubtsev, A. Khokhlov. Sintez, nabukhaniye i adsorbtsionnyye svoystva kompozitov na osnove poliakrilamidnogo gelya i bentonita natriya [Synthesis, swelling and adsorption properties of composites based on polyacrylamide gel and sodium bentonite]. // *High-molecular compounds*. –2002.– Series A, 44, №5, – P.802-808 [in Russian].
2. Yu. Litvinenko, Yu. Fedorenko, A. Rozko. Special polymeric mineral composites With increased sorption activity to the transition metal ions: 2nd CEEP Workshop on Polymer Science, (24 - 25 october 2014). – Institute Macromolecular chem. Lasi, Romania, 2014. – P. 166-168 [in Romania].
3. A. Rozko, Yu. Fedorenko, T. Koromyslychenko. Sorbtsiya ¹³⁷Cs ta ⁹⁰Sr hlynopolimernymy (nano)kompozytamy z sol'ovyykh rozchyniv // Sorption of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr hlynopolimernymy (nano) composites with salt solution [*Search and environmental geochemistry*]. – 1 (13), 2013. –S. 20-23. [in Ukraine].
4. Y. Fedorenko, A/Rozko M, & Turonok O. (2014) Sposib formuvannya tryvaloho induktsiynoho periodu polimerizatsiy [A method of forming a long induction period of polymerization] // Patent № 90732. [in Ukraine].
5. E. Sharkina, Yu. Fedorenko.G., Ye. Kukovskiy. (1980) O submikroskopicheskoy strukture mineralov [On the submicroscopic structure of minerals]. // *Miner. Journal*.– 1980. № 2. – S. 44 – 52 [in Ukraine].
6. Yu. Fedorenko, Ye. Kukovskiy, V. Kadoshnikov. Rentgenovskoye izucheniye osobennostey tonkoy struktury kristallov prirodnykh I modifitsirovanykh kaolinitov [X-ray study of the fine structure of crystals] // *Sb. Crystal chemistry and structural features of minerals, Science*, - L, 71 - 75. [in Ukraine].

ГИГРОСКОПИЧНІСТЬ ГЛИНОПОЛИМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Жарін І.С.

Федоренко Ю.Г., н.с., б/с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Розко А.М., ст.н.с., канд.геол.н., Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення НАН України, al.rozko@gmail.com

Жарін І.С., пров.спеціаліст, Центр інноваційних технологій Національного Авіаційного Університету

Вологопоглинання глинополімерними композитами відбувається як шляхом конденсації вологи в гідрофільних порах і капілярах, так і за рахунок проникнення конденсату в стінки пор і капілярів під дією осмотичних сил, які обумовлюють набухання зразків.

Гігроскопічна вологість зразків за 12 ÷ 16°C може сягати більше 75% і залежати від температури активації, складу і умов їх полімеризації.

Активация зразків за температури вище 150°C збільшує вологопоглинання силікагелями та знижує сумарне вологопоглинання композитами, ймовірно, за рахунок деструкції або часткової імідизації в полімерній компоненті.

Здатність глинополімерних композитів поглинати значну кількість парів води у поєднанні з їх невисокою вартістю дозволяє прогнозувати застосування цих матеріалів у процесах зниження високої вологості, при боротьбі з корозією, для консервації та тривалого зберігання обладнання і т. д.

Ключові слова: глинополімерні композити, набухання, ступінь вільного набухання, гігроскопічність, вологопоглинання.

HYGROSCOPICITY OF CLAYPOLYMERIC COMPOSITES

Yu. Fedorenko, A. Rozko, I. Zharin

Yu. Fedorenko, Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine"

A. Rozko, Ph.D (Geology), Senior Researcher in the M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine, al.rozko@gmail.com

I. Zharin, Leading Specialist in Center for Innovative Technologies of the National Aviation University

Moisture absorption by clay polymer composites occurs both by condensation of the moisture in the hydrophilic pores and capillaries, and by introduction of the condensate into the walls of pores and capillaries under the influence of osmotic forces that cause swelling of the samples.

The hygroscopic humidity of the samples at 12 ÷ 16 ° C can exceed 75% and depends on the activation temperature, the composition and the conditions for their polymerization.

Activation of the samples at the temperature over 150 ° C increases the moisture absorption by the silica gels and reduces the total moisture absorption by the composites, apparently due to the destruction or partial imidization in the polymer component.

The ability of the clay polymeric composites to absorb a significant amount of the water vapor combined with their low cost allows us to suggest the use of these materials in the high humidity environments for prevention of corrosion, conservation and long-term storage of equipment, etc.

Key words: clay polymeric composites, swelling, hygroscopicity, moisture absorption.

УДК 502.171:622.333+550.42:546.56(477.83)

ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ МІДІ У ЗОНІ ТЕХНОГЕНЕЗУ ОБ'ЄКТІВ ВУГЛЕВИДОБУТКУ (на прикладі шахти Візейська Червоноградського гірничо-промислового району)

Карабин В.В., Кочмар І.М.

Карабин В.В. канд. геол. н., завідувач кафедри екологічної безпеки, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, vasyi.karabyn@gmail.com.

Кочмар І.М. викладач кафедри екологічної безпеки, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, irynalevytska1@gmail.com

У статті здійснено оцінку чинників екологічної небезпеки довкілля у зоні впливу шахти Візейська, спричинених розподілом різних форм міді у породах терикону, на основі встановлення закономірностей поширення форм міді у зоні техногенезу. В аргілітах, алевролітах, пісковиках, вугіллі терикону та ґрунтах у зоні техногенезу шахти встановлено концентрації міді у валовій формі та у кислотній, ацетатно-амонійній та водній витяжках. Вміст валових форм міді у породах териконів копальні Візейська змінюється від 8,04 мг/кг до 65,89 мг/кг і в середньому складає 31,63 мг/кг. Встановлено коефіцієнти концентрації купруму відносно кларку в осадових породах, за якими побудовано ряд купрумофільності порід терикону. Концентрація міді у кислотній витяжці найбільша в аргілітах (6,72 мг/кг), менша у вугіллі (6,08 мг/кг), пісковиках (4,14 мг/кг) і найменша у алевролітах (2,29 мг/кг). Ряд зменшення вмісту купруму в ацетатно-амонійній витяжці є дещо іншим: аргіліти (3,10 мг/кг) – вугілля (1,90 мг/кг) – алевроліти (1,50 мг/кг) – пісковики (1,35 мг/кг). За відношенням до валової форми частка міді у солянокислій витяжці змінюється від 0,099 до 0,515 у породах та від 0,576 до 0,625 у ґрунтах; у ацетатно-амонійній – від 0,044 до 0,168 у породах та від 0,119 до 0,137 у ґрунтах. Результати досліджень дають підставу оцінити ґрунти у зоні впливу терикону шахти Візейська з позицій поширення різних форм міді як безпечні та придатні до використання.

Ключові слова: вуглевидобуток, форми знаходження важких металів, екологічна безпека, геохімія міді.

Вступ та аналіз попередніх досліджень

Концентрація важких металів у складових довкілля є важливим чинником екологічної безпеки. Особливо вагомий вплив на рівновагу екосистеми чинять рухомі форми важких металів, які визначають у водній та ацетат-амонійній витяжках. Серед низки важких металів мідь цікава значною біодоступністю, високим класом токсичності (другий клас небезпеки), високою мінливістю її вмісту у різних складових довкілля.

Кларк міді у земній корі 55 мг/кг [1], в осадових породах 57 мг/кг, у ґрунтах 20 мг/кг, у золі рослин 200 мг/кг [2]. Мідь утворює велику кількість мінералів, з яких найбільш поширеними є прості та складні сульфіді. Вони досить легко руйнуються при вивітрюванні, вивільнюючи іони міді, особливо у кислому середовищі. Тому мідь вважають рухливим важким металом у гіпергенних процесах. У ґрунтах катіони міді проявляють більшу

схильність до хімічної взаємодії з мінеральними і органічними компонентами. Іони міді можуть легко осаджуватися у вигляді сульфідів, карбонатів і гідроксидів [3].

За даними [4] вміст валових форм міді в гумусовому шарі ґрунтів Західноукраїнської лісостепової провінції на відносно незабруднених територіях коливається від 120 до 180 мг/кг, а середнє значення становить 145 мг/кг. Найнижчий вміст купруму можна спостерігати у ясно-сірих середньосуглинкових, а найвищий – у темно-сірих опідзолених легкосуглинкових ґрунтах. Вміст міді в ґрунтах Українського Полісся знаходиться в межах від 12 до 18 мг/кг, у сірих лісових ґрунтах поблизу м. Ірпінь його вміст 4,0 мг/кг. Наведені дані свідчать про надзвичайно високу мінливість концентрацій валових форм міді у ґрунтах.

Переважаючим у поверхневих умовах літосфери серед рухомих форм міді є катіон з валентністю +2, проте в ґрунтах можуть бути присутні і інші іонні форми (Cu^+ , CuOH^+ , Cu(OH)_2 , CuO та ін.). Багато органічних сполук утворюють розчинні або нерозчинні комплекси з міддю, тому здатність ґрунтів зв'язувати цей метал або містити його в розчинній формі залежить від складу і кількості органічних речовин в ґрунтах [3].

За даними [4] вміст валових форм міді в ґрунтах прямо залежить від вмісту гумусу, фізичної глини, обмінного кальцію і становить від 4,5 до 8,5 % її валового вмісту. Фонова концентрація рухомих форм міді в гумусовому шарі ґрунтів Західноукраїнської лісостепової провінції коливається від 1,7 до 2,8 мг/кг за середнього значення 2,1 мг/кг [4]. Вміст рухомих форм цього металу в гумусовому шарі чорнозему (2,8 мг/кг) у півтора рази перевищує його вміст в опідзолених (1,8 мг/кг) та ясно-сірих ґрунтах (1,7 мг/кг). У торфовищах та болотних ґрунтах концентрація рухомих форм купруму становить 2,2 мг/кг [5].

Розподіл Cu в рослинах дуже мінливий. Найбільші концентрації міді виявлено в зародках зерен злаків і в насінневих оболонках. Вміст Cu нижче 2 мг/кг, ймовірно, несприятливий для більшості рослин. Засвоєння міді рослинами є дуже малим у порівнянні з її вмістом в ґрунті. В середньому зернові культури поглинають з ґрунту приблизно 20–30 г Cu на 1 га, а лісова рослинність – близько 40 г на 1 га в рік [3].

Унаслідок невисокої біофільної здатності міді її середня концентрація у вугіллі є дещо меншою, ніж в осадових породах та ґрунтах. У кам'яному вугіллі кларк купруму складає 17 ± 1 г/т та 110 ± 10 г/т у золі кам'яного вугілля [6].

Незважаючи на загальну толерантність рослинних видів і генотипів до міді, цей елемент все ж розглядається як сильно токсичний. Передбачити, за яких концентрацій цього металу в ґрунті виникнуть токсичні ефекти в рослинах, надзвичайно складно. Надлишок Cu в поверхневому шарі ґрунтів пригнічує розвиток рослин, особливо уповільнює проростання зерен і розвиток кореневої системи. Вміст міді в рослинах з незабруднених регіонів різних

країн коливається від 1 до 10 мг/кг сухої маси. У золі різноманітних рослинних видів міді міститься 5 – 1500 мг/кг. У низці видів, які ростуть у широкому діапазоні природних умов, концентрації цього металу в пагонах рідко перевищують 20 мг/кг сухої маси, тому така величина часто розглядається як межа, що відокремлює область надлишкових вмістів. Найважливіша обставина в забрудненні ґрунтів міддю – це велика схильність поверхневого шару ґрунтів до її накопичення. Внаслідок цього вміст Cu в ґрунтах зростає в деяких випадках до вкрай високих значень – близько 3500 мг/кг поблизу індустриальних джерел забруднення і 1500 мг/кг у випадку забруднення джерелами агротехнічного походження [3].

Гранично допустима концентрація (ГДК) рухомих форм (в ацетатно-амонійній буферній витяжці) купруму в ґрунтах – 3,0 мг/кг [7]. Згідно з [8] орієнтовано допустима концентрація (ОДК) міді в різних групах ґрунтів з урахуванням фону коливається від 33 до 132 мг/кг. Мідь відноситься до II класу токсичності.

Метою роботи є оцінка чинників екологічної небезпеки довкілля у зоні впливу шахти Візейська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну, спричинених розподілом різних форм міді у породах териконів шахти.

Об'єктом досліджень є відвальні породи та ґрунти у зоні впливу шахти Візейська. Копальня Візейська належить до Червоноградського гірничо-промислового району Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну (ЛВБ). Шахта введена в експлуатацію у 1960 році і виведена з експлуатації у 2009 році. Її виробнича потужність сягала 0,25 млн. т вугілля на рік. Видобуток вугілля супроводжувався нагромадженням на поверхні значної кількості вуглевмісних порід. Терикони розташовані на відстані 250 м північно-східніше від шахти на алювіальних відкладах р. Рати та водно-льодовикових відкладах на позначці 195 м. Атмосферні опади з терикона потрапляють безпосередньо в р. Рату [9], тому визначення концентрації рухомих форм важких металів є актуальним (рис. 1). Площа основи терикона шахти Візейська становить $225\,000\text{ м}^2$. Висота терикона сягає 10–40 м. Кут відкосу порід – $25\text{--}47^\circ$. Наявні практично вертикальні відкоси, складені горілими породами. У териконі нагромаджено $5,1\text{ млн м}^3$ породи. Щорічно терикон поповнювали свіжою породою об'ємом близько 40 тис. м^3 . Терикон є неоднорідним за будовою, складається з двох взаємопов'язаних частин – західної і східної. Західна частина терикона складена переважно горілими породами у формі усіченого конуса, східна – негорілими, сформованими у плоский відвал. Окремі фрагменти складені різними за складом, зв'язністю і ступенем горілості породами. На схилах терикон частково рекультивований шляхом насипання шару піску та суглинків товщиною 0,5–0,7 м, який заріс травою [9].

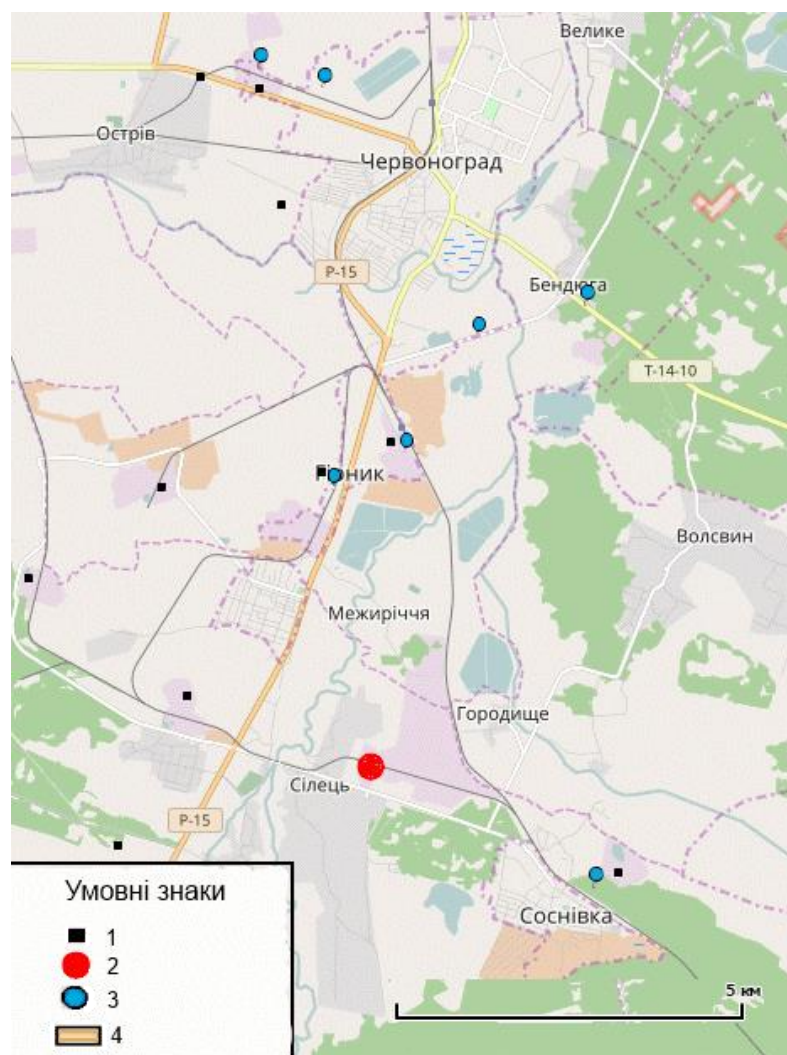


Рис.1. Карта розташування об'єктів вуглевидобутку Червоноградського гірничопромислового району ЛВБ (запозичено з [10]): 1 – шахта, 2 – шахта Візейська, 3 – водозабори питних вод, 4 – автомобільні шляхи.

Предметом досліджень є чинники екологічної небезпеки довкілля у зоні впливу шахти Візейська, спричинені присутністю різних форм міді у породах териконів шахти.

Оцінка чинників екологічної небезпеки є актуальним завданням, особливо у зоні впливу об'єктів підвищеної техногенної небезпеки, потенційних джерел забруднення питних вод тощо. Слід також зазначити, що Львівщина належить до територій із високою питомою щільністю об'єктів підвищеної небезпеки – 38,5 об'єктів / тис. км² [11], що створює необхідність більш детальної екологічної оцінки та постійно діючого моніторингу таких об'єктів [12 – 14].

Методика досліджень. Відбір проб порід проводився згідно до ГОСТ 17.4.4.02-84 безпосередньо з терикону. Відібрано 20 проб порід із різних частин терикону. Здійснено

макроскопічний опис порід, встановлено їх кількісні співвідношення. Породи розфасовано за літологічним складом. Також, відібрано 10 проб ґрунту на відстані 50 та 200 м від підніжжя терикону. Усі проби були висушені, подрібнені. Проби порід розділено за фракціями. Витяжки з порід здійснено з об'єднаних проб. Об'єднано проби аргілітів негорілих, аргілітів перегорілих, алевролітів негорілих, алевролітів перегорілих, пісковиків перегорілих, вугілля негорілого, ґрунтів на відстанях 50 та 200 м від терикону, порід окремо з верхньої і нижньої частин терикону.

Приготування розчинів витяжок з порід та ґрунту здійснено згідно до ДСТУ 4770.9:2007. Валову форму міді визначали після руйнування породи 1 н. HNO_3 у присутності H_2O_2 . Кислоторозчинну форму міді визначали у витяжці 0,1 н розчину HCl , рухомі форми – з ацетатно-амонійного буферного розчину (ААБР) з рН 4,8 та водній витяжці з використанням дистильованої води. Під час виготовлення витяжок використовувались окремі нативні наважки проб. Зберігалось співвідношення мас «порода-розчин» 1:10.

Встановлення концентрації міді у витяжках здійснено атомно-абсорбційним методом із використанням спектрометра ААС-115-М-1 [15].

Кислоторозчинна форма важких металів вважається основною техногенною складовою у запасі важких металів у ґрунті [16]. ААБР екстрагує передусім хімічні елементи у іонообмінній формі, які є найбільш доступними для рослин, через це ті кількості металів, які вилучені ААБР, називають біодоступними. Слід зазначити, що ацетат-амонійна витяжка окрім вилучення обмінних форм сприяє екстракції деяких кількостей металів з органічних речовин, оксидів, гідроксидів [17].

Стосовно оцінки металів, які вилучаються ацетатно-амонійною і водною витяжками, немає термінологічної визначеності. У переважній більшості наукових праць [18-21] та стандартів (ДСТУ 4770.1:2007-4770.9:2007) ті кількості металів, які екстраговані ацетатно-амонійним буферним розчином, ототожнюють із рухомими формами металів. У роботі [22] до рухомих форм відносять ті кількості металів, які вилучені з ґрунту ААБР та солянокислою витяжкою (1 н. HCl). Водночас, рухомими, звісно, є метали, екстраговані водною витяжкою. Щоб уникнути непорозумінь, ми у цій статті не використовуємо термін «рухома форма» і будемо користуватись термінами «ацетатно-амонійна витяжка» та «водна витяжка».

Результати досліджень.

Літологічний та мінеральний склад порід. Породи терикона шахти Візейська представлені горілими та негорілими аргілітами, алевролітами, пісковиками, вугіллям у співвідношенні 55:25:15:2. Літологічний опис порід наведено нижче за І.Б. Книшом [9].

Аргіліти сірі до чорного. Основна маса представлена глинистими мінералами: гідрослюдою, каолінітом і частково хлоритом. *Алевроліти* сірі і темно-сірі, слабкошаруваті, розмір зерен $> 0,07$ мм. Містять кварц (до 70 %), польові шпати (8–10 %), слюди (3–6 %), вугілля (2 %), гідрогетит-лімоніт (180 зерен на 0,01 г породи), пірит (до 150 зерен на 0,01 г породи фракції 0,1–0,01 мм). *Пісковики* ясно-сірі, сірі з зеленкуватим або бурим відтінком, розміром зерен до 1 мм. Містять кварц (50–60 %), польові шпати (1–10 %), слюди (до 10 %), пірит (до 360 зерен на 0,01 г породи фракції 0,25–0,1 мм), гідрогетит-лімоніт (220 зерен на 0,01 г породи), вугілля (24 уламки на 0,01 г породи). У породах встановлено також хлорит, халькопірит, зрідка зустрічаються лейкоксен, гранат, циркон.

Вугілля шахти Візейська є гумусовим за походженням. Головні мінеральні включення у вугіллі – глинистий матеріал, пірит і кальцит. Загалом у суміші порід кількість піриту не перевищує 2,6 %.

Зольність суміші порід терикона коливається від 41 до 98 % (дисперсія 187) і в середньому становить 72 %, що дещо нижче, ніж на інших териконах басейну (75–79 %). Зольність суміші порід збільшується з підвищенням ступеня горілості порід терикона, кількості алевролітів та частково аргілітів [9].

Мінливість вмісту валових форм міді.

Середній зольний коефіцієнт вуглефільності міді складає 1,7, що характеризує Cu як помірно вуглефільний хімічний елемент [6]. Водночас, у Люблінському басейні вміст міді у вугіллі сягає 1790 г/т за середнього вмісту 465 г/т [23].

Валова концентрація купруму у відвальних шахтних породах Західного Донбасу коливається від 20 до 50,0 мг/кг, а їх середнє значення становить 38,3 мг/кг [24]. Породи териконів Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну містять мідь у концентраціях від 6,5 мг/кг до 139,3 мг/кг. Опублікованих даних щодо поширення міді у різновидах порід вугільної формації в межах ЛВБ є вкрай мало, а інформація відносно концентрацій металів у суміші порід є менш придатною для прогнозування геохімічних та екологічних змін (табл. 1).

Таблиця 1. Вміст валових форм міді у породах териконів вугільних шахт Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну.

Шахта	Концентрація міді, мг/кг				Джерело даних
	Аргіліт	Алевроліт	Пісковик	Суміш порід	
Візейська	128,4	136,7	27,02	65,53	[9]
Межирічанська	82,8	23,2	9,5	30,8	[25]
Червоноградська	75,4	139,3	17,1	67,5	[26]
Степова	-	-	-	6,5	[27]
Нововолинська 1	-	-	-	29,0	[28]
Нововолинська 2	-	-	-	35,0	[28]
Нововолинська 3	-	-	-	34,0	[28]
Нововолинська 4	-	-	-	24,0	[28]
Нововолинська 5	-	-	-	40,0	[28]
Нововолинська 6	-	-	-	32,0	[28]
Нововолинська 8	-	-	-	30,0	[28]

Дані таблиці 1 свідчать про вкрай високу мінливість вмісту міді у породах териконів шахт Червоноградського гірничо-промислового району ЛВБ. Найбільш мінливою є концентрація міді в алевроліті : 23,2 – 139,3 мг/кг, у якому найбільша концентрація у 6 разів перевищує найменшу. Також слід зазначити відсутність єдиної схеми концентрування міді у породах різного літологічного складу, а саме: концентрація купруму зростає у ряді пісковик – аргіліт – алевроліт на териконах шахт Візейська і Червоноградська та у ряді пісковик – алевроліт – аргіліт на териконі шахти Межирічанська. На териконі шахти Візейська концентрація міді у алевроліті перевищує вміст міді у пісковикі у 5 разів.

За даними досліджень авторів (табл. 2), концентрація міді у породах териконів копальні Візейська змінюється від 8,04 мг/кг до 65,89 мг/кг і в середньому складає 31,63 мг/кг, що є меншим у порівнянні з результатами досліджень І.Б. Книша [9]. Слід зазначити, що на це, серед іншого, могли вплинути відмінності у методах досліджень (попередні дослідники користувались напівкількісним спектральним аналізом, ми – кількісним атомно-адсорбційним) та різниця у часі відбору проб (15 років). Найвищий вміст міді виявлений нами у аргілітах, найменший – у пісковиках. Коефіцієнти концентрації купруму у досліджених нами різновидах порід відносно кларку в осадових породах наступні: аргіліт (0,71) – алевроліт (0,59) – вугілля (0,37) – пісковик (0,14).

У ґрунтах, відібраних у зоні впливу терикону шахти Візейська ЛВБ, вміст валових форм міді за даними авторів становить 2,05 мг/кг на віддалі 50 м та 1,6 мг/кг на віддалі 200 м від терикону. Такі концентрації є значно меншими у порівнянні з вмістом міді у ґрунтах зони впливу сміттєзвалищ Львівської області (3,1 – 54,4 мг/кг) [5].

Мінливість вмісту міді у солянокислій та ацетат-амонійній витяжках.

Результатів досліджень поширення різних форм міді у зоні техногенезу териконів вугільних шахт вкрай мало. Зумовлено це, насамперед, високою трудоемністю та вартістю таких досліджень. Водночас, саме інформація про кількості металів, екстраговані ААБР та водою, є найважливішою для оцінки екологічної безпеки та прогнозування міграції. Проблемою для порівнянь результатів досліджень також є і те, що не завжди аналітичні визначення здійснюються однаковими методами. Наприклад, О.М. Яцух та В.В. Снітинський [29] концентрацію кислоторозчинних форм міді визначали екстрагуючи метали HNO_3 , а ми вилучали метали HCl . За цими даними, концентрація кислоторозчинних форм міді у ґрунтах на віддалі 0-500 м від шахти Червоноградська коливається від 3 до 36 мг/кг, причому в окремих профілях зафіксовано зменшення концентрації з віддаллю від терикону [29]. За нашими даними, ґрунти у зоні впливу терикону шахти Візейська містять мідь у солянокислій витяжці у кількості 1,09 мг/кг, у ацетат-амонійній – 0,24 мг/кг (табл. 2).

Таблиця 2. Розподіл вмісту різних форм міді у породах терикону шахти Візейська та ґрунтах.

Породи		Вміст Cu у витяжці, мг/кг			
		Валова форма	Солянокисла витяжка	Ацетатно-амонійна витяжка	Водна витяжка
1	Негорілий аргіліт	65,89	11,94	5,49	2,7
2	Перегорілий аргіліт	14,99	1,49	0,70	<0,1 (н.ч.м)*
3	Негорілий алевроліт	56,91	4,85	2,50	<0,1 (н.ч.м)*
4	Перегорілий алевроліт	10,01	0,99	0,50	<0,1 (н.ч.м)*
5	Перегорілий пісковик	8,04	4,14	1,35	<0,1 (н.ч.м)*
6	Негоріле вугілля	33,91	6,08	1,90	<0,1 (н.ч.м)*
7	Ґрунт, 50 м від терикону	2,05	1,18	0,28	<0,1 (н.ч.м)*
8	Ґрунт, 200 м від терикону	1,60	1,00	0,19	<0,1 (н.ч.м)*

* н.ч.м. – нижче чутливості методу.

У породах терикону шахти Візейська найбільша концентрація міді у солянокислій витяжці виявлена нами у негорілому аргіліті (6,72 мг/кг), менша – у вугіллі (5,11 мг/кг), пісковиках (4,14 мг/кг) і найменша – у алевролітах (2,29 мг/кг). Зменшення вмісту купруму в ацетатно-амонійній витяжці є дещо іншим: аргіліти (3,10 мг/кг) – вугілля (1,63 мг/кг) – алевроліти (1,50 мг/кг) – пісковики (1,35 мг/кг) (табл. 2).

Ґрунти у зоні впливу терикону копальні Візейська містять мідь, яка вилучається ААБР у кількості 1,6 – 2,05 мг/кг. Для порівняння, у породах відвалу ліквідованої шахти №67

Донецького вугільного басейну концентрація рухомих форми міді, визначеної в ААБР, коливається від 8,5 до 11,26 мг/кг [30].

Мінливість вмісту водорозчинних форм міді. Водорозчинні форми важких металів безпосередньо беруть участь у кругообігу води і через це контроль їх поширення дуже важливий для оцінки екологічної безпеки території. У відвальних шахтних породах Західного Донбасу вміст водорозчинних форм міді становить у середньому 0,16 мг/кг [24].

У породах терикону шахти Візейська нами встановлено мідь лише у водній витяжці з негорілого аргіліту у кількості 2,7 мг/кг.

Обговорення результатів досліджень.

Рівень екологічної небезпеки довкілля у частині загроз забруднення важкими металами визначається, насамперед, концентрацією цих елементів у ацетатно-амонійній та водній витяжках, оскільки вони є біодоступними та маючи високу міграційну здатність можуть забруднити води, у тому числі питної якості. Водночас, концентрація валових та кислоторозчинних форм важких металів інформує дослідника про резерви цих елементів, оскільки в умовах гіпергенезу валові та кислоторозчинні форми з часом можуть перейти у рухомі. Більшість даних щодо вмісту важких металів у породах і ґрунтах стосуються валових форм важких металів. З огляду на це, важливо знати співвідношення між концентраціями хімічних елементів у різних формах, що дасть змогу прогнозувати концентрації рухомих форм елементів, знаючи їх концентрації у валовій формі.

Породи відвалу шахти Візейська характеризуються дуже мінливими коефіцієнтами переходів між різними формами міді. За відношенням до валової форми частка міді у кислоторозчинній формі змінюється від 0,099 до 0,515 у породах та від 0,576 до 0,625 у ґрунтах; у формі екстракту ААБР – від 0,044 до 0,168 у породах та від 0,119 до 0,137 у ґрунтах (рис. 2).

Найбільшими коефіцієнтами розподілення міді в системах «розчин/порода» у випадку солянокислої та ацетат-амонійної витяжок з нативних проб характеризуються ґрунти та пісковики, меншими – негорілі аргіліти і негоріле вугілля, і найменшими – аргіліти та перегорілі алевроліти. Незважаючи на аномально високу частку кислоторозчинної форми міді у пісковиках та низькі значення цього показника у аргілітах та алевролітах, надійних статистичних закономірностей зміни цього показника відносно розміру зерен порід встановити не вдалося.

Порівняльний аналіз результатів досліджень з інтервалом у 15 років свідчить про зменшення вмісту валових форм міді у породах терикону шахти Візейська.

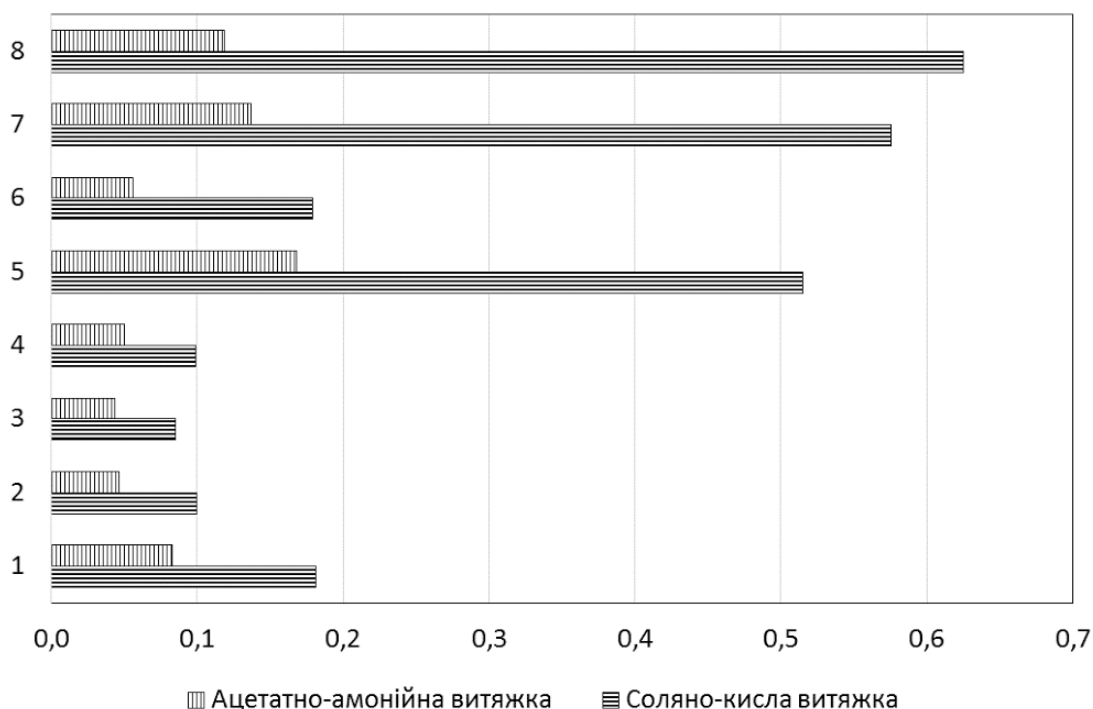


Рис.2. Характеристика зміни часток міді у солянокислій та ацетатно-амонійній витяжках до валової форми у породах різного літологічного складу: 1 – негорілий аргіліт, 2 – перегорілий аргіліт, 3 – негорілий алевроліт, 4 – перегорілий алевроліт, 5 – перегорілий пісковик, 6 – негоріле вугілля, 7 – ґрунт на відстані 50 м від терикону, 8 – ґрунт на відстані 200 м від терикону.

Цікавим і малодослідженим явищем є зміна концентрації важких металів у негорілих та перегорілих породах. За даними [9, 25-26] більшість металів, у тому числі мідь, мають більший вміст важких металів у перегорілих породах за відношенням до негорілих. Це є закономірним, оскільки при горінні породи вигорає наперед її органічна частина, а частка мінеральної стає більшою. Отже, кількість металів на одиницю маси у збільшується. За даними [9], горілі породи терикону шахти Візейська, у порівнянні з негорілими, концентрують мідь у валовій формі з коефіцієнтом 2,1. Таке концентрування особливо характерне для алевролітів – у 6,6 разів та значно менше для пісковиків – 1,2-1,6 та аргілітів – 1,1-1,4. Подібні закономірності виявлені і у породах інших териконів. Зокрема, перегорілі породи терикону шахти Межирічанська концентрують мідь з коефіцієнтом 1,4 [25].

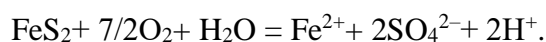
Виходячи з результатів наших досліджень, перегорілі аргіліти та алевроліти терикону шахти Візейська у порівнянні з їх негорілими аналогами характеризуються меншим вмістом міді, ніж їх негорілі аналоги. Концентрація валових форм міді у негорілому аргіліті перевищує вміст купруму у перегорілому аргіліті у 4,4 рази, в алевроліті – у 1,25 разів. Така ж закономірність спостерігається і у солянокислій та ацетатно-амонійних витяжках, у яких

коефіцієнт концентрації міді у негорілих породах відносно перегорілих змінюється від 4,9 до 8,01 (див. табл. 2).

На нашу думку, процес зменшення вмісту купруму у перегорілих породах, порівняно з їх негорілими аналогами, може відбуватися внаслідок зміни форми знаходження в них металу. Зокрема, в негорілих породах купрум може перебувати у зв'язаному (нерозчинному) стані: у вигляді змішаних сульфідів (у т.ч. халькопіриту), карбонату, складних органічних комплексів тощо. При горінні окремих частин терикону ці сполуки окиснюються і купрум, найбільш ймовірно, переходить у форму розчинних солей (наприклад, сульфату).

Процес окиснення сульфідів у зоні техногенезу вугільних териконів добре досліджений для піриту. Цей процес відбувається у три стадії [31, 32]:

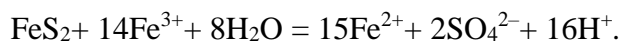
I стадія. Окиснення піриту під каталітичною дією бактерій виду *Thiobacillus ferrooxidans* з виділенням 1440 кДж/моль тепла:



II стадія. Перехід двовалентного заліза у тривалентне під дією бактерій цього ж виду з виділенням 102 кДж/моль тепла:

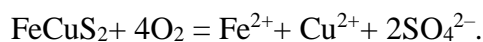


III стадія. Окиснення сульфиду до сульфату й відновлення тривалентного заліза до двовалентного з виділенням 11 кДж/моль тепла:



Загалом у процесі окиснення піриту виділяється 1,553 кДж/моль, що призводить до підвищення температури всередині відвалів і створення оптимальних умов для розвитку мезофільних мікроорганізмів та активзації гіпергенних процесів. За температури 248–261°C газоподібна сірка самозаймається, що спричиняє горіння териконів.

У випадку з халькопіритом FeCuS_2 перша стадія окиснення може відбуватися за такою схемою:



Концентрація валових форм купруму у ґрунтах зони техногенезу шахти Візейська (1,60-2,05) є низькою у порівнянні з середнім вмістом міді у ґрунтах (20 мг/кг), геохімічним фоном ґрунтів Волинської області (15,1 мг/кг) [28]. Також низькими у порівнянні з вмістом у ґрунтах Львівщини [5] є концентрації металу у солянокислій та ацетат-амонійній витяжках. Концентрація купруму в екстракті ААБР з ґрунтів у 11 разів менша від відповідної ГДК.

Висновки

1. Шахта Візейська належить до Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну, породи її терикону представлені перегорілими та негорілими аргілітами, алевролітами, пісковиками, вугіллям у співвідношенні 55:25:15:2. У мінеральному складі порід присутній халькопірит (CuFeS_2) – важливе джерело міді.

2. Вміст валових форм міді у породах териконів копальні Візейська змінюється від 8,04 мг/кг до 65,89 мг/кг і в середньому складає 31,63 мг/кг. Найвищий вміст міді виявлено нами у аргілітах, найменший – у пісковиках. Коефіцієнти концентрації купруму відносно кларку в осадових породах такі: аргіліт (0,71) – алевроліт (0,59) – вугілля (0,37) – пісковик (0,14). У ґрунтах, відібраних у зоні впливу терикону, вміст валових форм міді становить 2,05 мг/кг на віддалі 50 м та 1,6 мг/кг на віддалі 200 м від терикону.

3. У солянокислій витяжці найбільша концентрація міді виявлена у негорілих аргілітах (6,72 мг/кг), менша – у вугіллі (5,11 мг/кг), пісковиках (4,14 мг/кг) і найменша – у алевролітах (2,29 мг/кг). Ряд зменшення вмісту купруму в ацетатно-амонійній витяжці є дещо іншим: аргіліти (3,10 мг/кг) – вугілля (1,63 мг/кг) – алевроліти (1,50 мг/кг) – пісковики (1,35 мг/кг).

За відношенням до валової форми частка міді у солянокислій витяжці змінюється від 0,099 до 0,515 у породах та від 0,576 до 0,625 у ґрунтах; у ацетатно-амонійній – від 0,044 до 0,168 у породах та від 0,119 до 0,137 у ґрунтах.

4. Ґрунти у зоні впливу терикону шахти Візейська не містять понаднормових та понадфонових концентрацій купруму, як у валовій формі, так і в ацетатно-амонійній і водній витяжках.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Taylor S.R.* Trace elements abundances and the chondritic Earth model. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 28. 1964, 1989. – 1998.
2. Краткий справочник по геохимии /Под ред. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. – М.: Недра, 1970. – 280 с.
3. *Кабата-Пендиас А.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. / Кабата-Пендиас А., ПендиасХ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
4. *Жовинский Э.Я.* Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева. – К.: Наукова думка, 2002. – 213 с.
5. *Карабин В.В.* Форми знаходження міді у ґрунтах в зоні техногенезу сміттєзвалищ / В.В. Карабин, А.С. Войціховська, В.Д. Погребенник // Наукові праці ДонНТУ. Серія гірничо-

геологічна. – № 16 (206). – 2012. – С. 193-198.

6. Юдович Я.Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 648 с.

7. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК), утв. МЗ СССР от 01.02.85. – № 3210–85.

8. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020–94 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах» (Дополнение N 1 к перечню ПДК и ОДК N 6229–91) (утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 27 декабря 1994 г. N 13).

9. Книш І.Б. Геохімія мікроелементів у породах терикона шахти Візейська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну / І.Б. Книш // Вісник Львівського університету. – Сер.: геологічна, 2008. – Вип 22. – С. 58–71.

10. Інтерактивна карта родовищ корисних копалин. Електронний ресурс URL: <http://geoinf.kiev.ua/wp/interaktyvna-karta-rodovyshch-korysnykh-kopalyn.htm>

11. Лисиченко Г.В. Проблеми хімічної та радіаційної безпеки України / Г.В. Лисиченко // Вісн. НАН України, 2015, № 6. – С. 20-27. doi: 10.15407/visn2015.06.020

12. Лисиченко Г.В. Концептуальні засади створення експертної аналітично-інформаційної підсистеми аналізу ризиків державної системи моніторингу довкілля / Г.В. Лисиченко, Г.А. Хміль // Моделювання та інформаційні технології. – 2009. – Вип. 50. – С. 71-77.

13. Лисиченко Г.В. Природний, техногенний та екологічний ризики: аналіз, оцінка, управління / Г.В. Лисиченко, Ю.Л. Забулонов, Г.А. Хміль. – К.: Наукова думка, 2008.–543 с.

14. Екологічна безпека вугільних родовищ України / Рудько Г.І., Бондар О.І., Яковлев Є.О., Машков О.А. та ін. – Київ - Чернівці: Букрек, 2016. – 608 с.

15. Определение содержания тяжелых металлов в пробах почвы. Сборник «Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства» (издание 2-е, перераб. и доп.). – М., 1992. – 238 с.

16. Бобрик Н.Ю. Поширення та акумуляція важких металів у ґрунтах призалізничних територій / Н.Ю.Бобрик // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія. – 2015. – № 23(2), – С. 183–189. doi:10.15421/011526

17. P. Del Castilho & I. Rix (1993). Ammonium Acetate Extraction for Soil Heavy Metal Speciation; Model Aided Soil Test Interpretation, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 51:1-4, 59-64, DOI: 10.1080/03067319308027611

18. Билина Л.В. Вміст рухомих форм міді у ґрунтах Бердичівського району /Л.В. Билина, І.О. Першко // Біологічні дослідження. Збірник наукових праць. – Житомир: ПП «Рута», 2016. – С. 335 – 336.

19. *Войціховська А.С.* Експериментальні дослідження рухомих та кислоторозчинних форм важких металів у ґрунтах у зоні впливу Львівського полігону твердих побутових відходів / А.С. Войціховська, В.В. Карабин, В.Д. Погребенник // Вісник ЧДТУ. – 2013. – № 1. – С. 96-99.
20. *Войціховська А.С.* Поширення різних за рухомістю форм цинку у ґрунтах у зоні техногенезу сміттєзвалищ / А.С. Войціховська, В.В. Карабин, В.Д. Погребенник // Наукові праці ДонНТУ. Серія гірничо-геологічна. – 2013. – № 2 (19). – С. 3–9.
21. *Loza Iryna, Kul'bachko Yuriy, Didur Oleg, Kryuchkova Angelina.* Environmental Role of Earthworm (*Lumbricidae*) in Formation of Soil Buffering Capacity Against Copper Contamination in Remediated Soil, Steppe Zone of Ukraine. Chapter 14. P. 277-287 <http://dx.doi.org/10.5772/64722> // Soil Contamination - Current Consequences and Further Solutions. Edited by Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski, Publisher: InTech, 2016. 354 pages. DOI: 10.5772/62589
22. *Самохвалова В.* Еколого-геохімічна оцінка фонового рівня вмісту різних форм мікроелементів ґрунту / В. Самохвалова, А. Фатєєв, Є. Лучникова // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2011. – Вип. 55. – С. 125–133.
23. *Cecil C.B., Stanton R.W., Allshouse S.D., Finkelman R.B.* Geologic controls on mineral matter in the Upper Freeport coal bed // Symposium on coal cleaning to Achieve Energy and Environmental Goals. Proc. V.1 / Eds. S.E. Rogers, A.W. Lemmon, Jr. Washington, D.C.: EPA, 1979. P. 110-125. (Rep. EPA-600/7-79-098a).
24. Пат. 55027 Україна МПК G01N 33/24 G01N 33/18. Спосіб визначення класу небезпеки твердих відходів гірничодобувної промисловості / Г.А. Кроїк, В.А. Білецька, Н.Є. Яцечко, В.І. Демура; власник Дніпропетровський Національний університет імені Олеся Гончара. – № u200909965 ; заявл. 30.09.2009 ; опублік. 10.12.2010, Бюл. № 23. – 3 с.
25. *Книш І.Б.* Геохімія мікроелементів у породах терикону копальні Межирічанська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну / І. Книш, В. Карабин // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 3-4 (152-153). – С. 85-101.
26. *Knysh I., Karabyn V.* Heavy metals distribution in the waste pile rocks of Chervonogradska mine of the Lviv-Volyn coal basin (Ukraine). Pollution Research Journal Papers. Vol 33, Issue 04, 2014. 663-670.
27. *Книш І.Б.* Розподіл вмісту хемічних елементів у породах териконів Червоноградського гірничо-промислового району / І.Б. Книш, В.В. Харкевич // Вісник Львівського університету. – Сер.: геологічна, 2003. – Вип. 17. – С. 148-158.

28. Терещук О. Вплив відвалів гірничодобувної промисловості на навколишнє середовище Нововолинського гірничопромислового району / О. Терещук // Вісник Львівського університету. – Сер.: Географічна. – 2007. – Вип. 34. – С. 279-285.
- 29 Яцух О.М. Особливості територіального розподілу важких металів у зоні впливу відвалу Червоноградської шахти / О.М. Яцух, В.В. Снітинський // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Ґжицького. – 2011. – Т. 13, № 2(2). – С. 190-195.
30. Павличенко А.В. Екологічна небезпека породних відвалів ліквідованих вугільних шахт/ А. В. Павличенко, А. А. Коваленко // Геотехнічна механіка. – 2013. – Вип. 110. – С. 116-123.
31. Перельман А.И. Геохимия ландшафта/ А. И. Перельман, Н. С. Касимов. – М. : Аст-рея-2000, 1999. – 610 с.
32. Мінеральний склад відходів видобутку і збагачення вугілля, їхні екзогенні зміни та вплив на природні води за результатами гідроекологічного моделювання (Червоноградський гірничопромисловий район) / Г. Бучацька, Н. Дворянська, А. Дворянський, В. Дяків // Мінералогічний збірник. – 2014. – № 64. Вип. 2. – С. 176–194.

REFERENCES

1. Taylor S.R. Trace elements abundances and the chondritic Earth model. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 28. 1964, 1989-1998.
2. Kratkyi spravochnyk po heokhymyy [Quick reference book on geochemistry] / Pod red. Н. Voitkevych, А. Myroshnykov, А. Povarennykh, V. Prokhorov – М.: Nedra, 1970. – 280 s [in Russian].
3. Kabata-Pendyas А. Mykroelementy v pochvakh y rastenyakh [Microelements in soils and plants]: per. s anhl. / А. Kabata-Pendyas, Kh. Pendyas – М.: Mir, 1989. – 439 с [in Russian].
4. E. Zhovynskyi. Heokhymia tiazhelykh metallov v pochvakh Ukrainy [Geochemistry of heavy metals in soils of Ukraine] / E. Zhovynskyi, Y. Kuraeva. – К.: Naukova dumka, 2002. – 213 с [in Russian].
5. V. Karabyn. Formy znakhodzhennia midi u gruntakh v zoni tekhnogenezu smittiezvalyshch [The forms of copper bedding in dump soils of the man-caused area] / V. Karabyn, А. Voitsikhovska, V. Pohrebennyk // Naukovi pratsi DonNTU. Seriia hirnycho-heolohichna. – № 16 (206). – 2012. – S. 193-198 [in Ukrainian].
6. Ya. Yudovych. Toksychnye elementy-primesi v iskopaemykh uhliakh [Toxic elements-impurities in fossil coals] / Ya. Yudovych, M. Ketrys. – Ekaterynburh: UrO RAN, 2005. – 648 s [in Russian].

7. Predelno dopustymye kontsentratsyy khymycheskykh veshchestv v pochve (PDK) [The maximum allowable concentrations of chemical substances in the soil (MPC)] /Utv. MZ SSSR ot 01.02.85. –№ 3210–85 [*in Russian*].
8. Hihienicheskie normativy HN 2.1.7.020–94 «Orientirovochno dopustimye kontsentratsii (ODK) tiazhelykh metallov i myshiaka v pochvakh» (Dopolnenye N 1 k perechniu PDK y ODK N 6229–91) (utv. Postanovlenym Hoskomsanepidnadzora RF ot 27 dekabria 1994 h. N 13) [Hygienic standards GN 2.1.7.020-94 «Approximate permissible concentrations (ODC) of heavy metals and arsenic in soils» (Supplement No. 1 to the list of MPC and ODC N 6229-91) (approved by the Resolution of the State Committee for Sanitary and Epidemiological Control No. 12 of December 27, 1994)] [*in Russian*].
9. I. Knysh. Heokhimiia mikroelementiv u porodakh terykona shakhty Vizejska Lvivsko-Volynskoho kamianovuhilnoho baseinu [Geochemistry of microelements in the rocks of waste pile of mine «Vizejska» of the Lviv-Volyn coal basin] / I.B. Knysh // Visnyk Lvivskoho universytetu. – Ser.: heolohichna, 2008. – Vyp 22. – S. 58-71 [*in Ukrainian*].
10. Interaktyvna karta rodovyshch korysnykh kopalyn [Interactive map of mineral deposits]. Elektronnyi resurs URL: <http://geoinf.kiev.ua/wp/interaktyvna-karta-rodovyshch-korysnykh-kopalyn.htm> [*in Ukrainian*].
11. H. Lysychenko. Problemy khimichnoi ta radiatsiinoi bezpeky Ukrainy [Problems of Chemical and Radiation Safety of Ukraine] / H.V. Lysychenko // Visn. NAN Ukrainy, 2015, № 6. – С. 20-27. doi: 10.15407/visn2015.06.020 [*in Ukrainian*].
12. H. Lysychenko. Kontseptualni zasady stvorennia ekspertnoianalitychno-informatsiinoi pidsystemy analizu ryzykiv derzhavnoi systemy monitorynhu dovkillia [Conceptual bases of creation of expert analytical information subsystem risk analysis environmental monitoring] / H.V. Lysychenko, H.A. Khmil // Modeliuvannia ta informatsiini tekhnolohii. – 2009. – Vyp. 50. – S. 71-77 [*in Ukrainian*].
13. H. Lysychenko. Pryrodnyi, tekhnohennyi ta ekolohichni ryzyky: analiz, otsinka, upravlinnia [Natural, technological and environmental risk analysis, valuation, management] / H. Lysychenko, Yu. Zabulonov, H.A. Khmil. – K.: Naukova dumka, 2008. –543 s [*in Ukrainian*].
14. Ekolohichna bezpeka vuhilnykh rodovyshch Ukrainy [Environmental safety of coal deposits in Ukraine] / H. Rudko, O. Bondar, Ye. Yakovliev, O. Mashkov ta in. – Kyiv - Chernivtsi: Bukrek, 2016. – 608 s.
15. Opredelenie sodержaniia tiazhelykh metallov v probakh pochvy. Sbornik «Metodycheskie ukazaniia po opredeleniiu tiazhelykh metallov v pochvakh selkhozuhodii i produktsii rastenievodstva» (izdanie 2, pererab. y dop.). [Determination of heavy metals in soil samples.

Collection «Methodological guidelines for the determination of heavy metals in soils of farmland and crop production»] – M., 1992. – 238 s [*in Russian*].

16. N. Bobryk *Poshyrennia ta akumulatsiia vazhkykh metaliv u gruntakh prybaliznychnykh terytorii* [Distribution and accumulation of heavy metals in soils in the of railway areas] / N. Bobryk // *Visnyk Dnipropetrovskoho universytetu. Biologhiia, ekolohiia*. – 2015. – № 23(2), – S. 183–189. doi:10.15421/011526 [*in Ukrainian*].

17. P. Del Castilho & I. Rix (1993). Ammonium Acetate Extraction for Soil Heavy Metal Speciation; Model Aided Soil Test Interpretation, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 51:1-4, 59-64, DOI: 10.1080/03067319308027611

18. L. Bylyna. *Vmist rukhomykh form midi u gruntakh Berdychivskoho raionu* [The content of mobile forms of copper in soils Berdychiv region] / L. Bylyna, I. Pershko // *Biologichni doslidzhennia. Zbirnyk naukovykh prats*. – Zhytomyr: PP «Ruta», 2016. – С. 335 – 336 [*in Ukrainian*].

19. A. Voitsikhovska *Eksperymentalni doslidzhennia rukhomykh ta kyslotorozchynnykh form vazhkykh metaliv u gruntakh u zoni vplyvu Lvivskoho polihonu tverdykh pobutovykh vidkhodiv* [Experimental research of mobile and acid soluble forms of heavy metals in soils in the area of influence of the Lviv landfill] / A. Voitsikhovska, V. Karabyn, V. Pohrebennyk // *Visnyk ChDTU*. – 2013. – № 1. – S. 96-99 [*in Ukrainian*].

20. A. Voitsikhovska *Poshyrennia riznykh za rukhomistiu form tsynku u gruntakh u zoni tekhnogenezu smittiezvalyshch* [Distribution of different forms of mobility of zinc in soils in the zone of technogenic dumps] / A. Voitsikhovska, V. Karabyn, V. Pohrebennyk // *Naukovi pratsi DonNTU. Serii hirnycho-heolohichna*. – 2013. – № 2 (19). – S. 3–9 [*in Ukrainian*].

21. I. Loza, Yurii Kul'bachko, Oleg Didur, Angelina Kryuchkova. Environmental Role of Earthworm (*Lumbricidae*) inFormation of Soil Buffering Capacity Against CopperContamination in Remediated Soil, Steppe Zone ofUkraine. Chapter 14. P. 277-287 <http://dx.doi.org/10.5772/64722> // *Soil Contamination - Current Consequences and Further Solutions. Edited by Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski, Publisher: InTech, 2016. 354 pages. DOI: 10.5772/62589*

22. V. Samokhvalova *Ekoloho-heokhimichna otsinka fonovoho rivnia vmistu riznykh form mikroelementiv gruntu* [Ecological-geochemical assessment of background levels of various forms of trace elements of soil] / V. Samokhvalova, A. Fatieiev, Ye. Luchnykova // *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii biologichna*. – 2011. – Vyp. 55. – S. 125–133 [*in Ukrainian*].

23. C. Cecil, R. Stanton, S. Allshouse, R. Finkelman. Geologic controls on mineral matter in the Upper Freeport coal bed // *Symposium on coal cleaning to Achieve Energy and Environmental*

- Goals. Proc. V.1 / Eds. S.E. Rogers, A.W. Lemmon, Jr. Washington, D.C.: EPA, 1979. P. 110-125. (Rep. EPA-600/7-79-098a).
24. Pat. 55027 Ukraina MPK G01N 33/24 G01N 33/18. Sposib vyznachennia klasu nebezpeky tverdykh vidkhodiv hirnychodobuvnoi promyslovosti [Pat. 55027 Ukraine IPC G01N 33/24 G01N 33/18. Method of determining the danger level solid waste mining] / H. Kroik, V. Biletska, N. Yatsechko, V. Demura; vlasnyk Dnipropetrovskiyi Natsionalnyi universytet imeni Olesia Honchara. – № u200909965 ; zaivl. 30.09.2009 ; opublik. 10.12.2010, Biul. № 23. – 3 s [in Ukrainian].
25. I. Knysh. Heokhimiia mikroelementiv u porodakh terykonu kopalni Mezhyrichanska Lvivsko-Volynskoho kamianovuhilnoho baseinu [Geochemistry of microelements in the rocks of waste pile of Mezhyrichanska mine of the Lviv -Volyn coal basin] / I. Knysh, V. Karabyn // Heolohiia i heokhimiia horiuchykh kopalyn. – 2010. – № 3-4 (152-153). – S. 85-101 [in Ukrainian].
26. I. Knysh, V. Karabyn. Heavy metals distribution in the waste pile rocks of Chervonogradska mine of the Lviv-Volyn coal basin (Ukraine). Pollution Research Journal Papers. Vol 33, Issue 04, 2014. 663-670.
27. I. Knysh. Rozpodil vmistu khemichnykh elementiv u porodakh terykoniv Chervonohradskoho hirnycho-promyslovoho raionu. [Distribution of chemical elements contents in rocks waste dumps in Chervonograd mining area] // I. Knysh, V. Kharkevych // Visnyk Lvivskoho universytetu. – Ser.: heolohichna, 2003. – Vyp. 17. – S. 148-158 [in Ukrainian].
28. O. Tereshchuk Vplyv vidvaliv hirnychodobuvnoi promyslovosti na navkolyshnie seredovyshe Novovolynskoho hirnychopromyslovoho raionu [The impact of mining dumps on the environment Novovolynsk mining area] // Visnyk Lvivskoho universytetu. – Ser.: Heohrafichna. – 2007. – Vyp. 34. – S. 279-285 [in Ukrainian].
29. O. Yatsukh. Osoblyvosti terytorialnoho rozpodilu vazhkykh metaliv u zoni vplyvu vidvalu Chervonohradskoi shakhty [Special features of the spatial distribution of heavy metals in the area of influence of the mine dump Chervonohrad] / O/ Yatsukh, V. Snitynskyi // Naukovyi visnyk Lvivskoho natsionalnoho universytetu veterynarnoi medytsyny ta biotekhnolohii im. Gzhytskoho. – 2011. – T. 13, № 2(2). – S. 190-195 [in Ukrainian].
30. A. Pavlychenko. Ekolohichna nebezpeka porodnykh vidvaliv likvidovanykh vuhilnykh shakht [Environmental hazard dumps liquidated mines] / A. Pavlychenko, A. Kovalenko // Heotekhnichna mekhanika. – 2013. – Vyp. 110. – S. 116-123 [in Ukrainian].
31. A. Perelman. Heokhymia landshafta [Landscape Geochemistry] / A. Y. Perelman, N. S. Kasymov. – M. : Ast-reia-2000, 1999. – 610 s [in Russian].

32. Mineralnyi sklad vidkhodiv vydobutku i zbahachennia vuhillia, yikhni ekzohenni zminy ta vplyv na pryrodni vody za rezultatamy hidroekolohichnoho modeliuvannia (Chervonohradskiy hirnychopromyslovyi raion) [The mineral composition of waste production and enrichment, exogenous changes and their impact on the natural water hydroecological simulation results (Chervonograd mining region)] / H. Buchatska, N. Dvorianska, A. Dvorianskyi, V. Diakiv // Mineralohichnyi zbirnyk. – 2014. – № 64. Vyp. 2. – S. 176–194 [in Ukrainian].

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЕ МЕДИ В ЗОНЕ ТЕХНОГЕНЕЗА ОБЪЕКТОВ УГЛЕДОБЫЧИ (на примере шахты Визейская Червоноградского горно-промышленного района)

Карабын В.В., Кочмар И.Н.

Карабын В.В. канд. геол. н., заведующий кафедрой экологической безопасности, Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, vasyi.karabyn@gmail.com.

Кочмар И.Н. преподаватель кафедры экологической безопасности, Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, irynalevytska1@gmail.com

В статье осуществлена оценка факторов экологической опасности окружающей среды в зоне влияния шахты Визейская, вызванных распределением различных форм меди в породах террикона на основе установления закономерностей распространения форм меди в зоне техногенеза. Шахта Визейская относится к Львовско-Волинскому каменноугольному бассейну Украины, который можно рассматривать как юго-восточную часть Люблинского бассейна Польши. Шахта работала в течение 1960 – 2009 годов и за это время накопила в терриконе около 5 100000 м³ пород.

В аргиллитах, алевролитах, песчаниках, угле террикона и почве в зоне техногенеза шахты установлены концентрации меди в валовой форме, кислотной, ацетатно-аммонийной и водной вытяжках. Содержание валовых форм меди в породах террикона шахты Визейская меняется от 8,04 мг/кг до 65,89 мг/кг и в среднем составляет 31,63 мг/кг. Установлены коэффициенты концентрации меди относительно кларка в осадочных породах, по которым построен ряд купрумфильности пород террикона.

Концентрация меди в кислотной вытяжке наибольшая в аргиллитах (6,72 мг/кг), меньше в угле (6,08 мг/кг), песчаниках (4,14 мг/кг) и наименьшая в алевролитах (2,29 мг/кг). Ряд уменьшения содержания меди в ацетатно-аммонийного вытяжке несколько иной: аргиллиты (3,10 мг/кг) – уголь (1,90 мг/кг) – алевролиты (1,50 мг/кг) – песчаники (1,35 мг/кг). По отношению к валовой форме коэффициент концентрации меди в солянокислой вытяжке меняется от 0,099 до 0,515 в породах и от 0,576 до 0,625 в почвах; в ацетатно-аммонийной – от 0,044 до 0,168 в породах и от 0,119 до 0,137 в почвах.

Результаты исследований дают основание оценить почвы в зоне влияния террикона шахты Визейская с позиции распространения различных форм меди как безопасные и пригодные к использованию.

Ключевые слова: угледобыча, формы нахождения тяжелых металлов, экологическая безопасность, геохимия меди.

COPPER SPECIATION IN TECHNOGENESIS AREA OF COAL MINING INDUSTRY (case of Vizeyska mine Chervonohrad mining area)

V. Karabyn, I. Kochmar

© Карабин В.В., Кочмар И.Н. ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ МІДІ У ЗОНІ ТЕХНОГЕНЕЗУ ОБ'ЄКТІВ ВУГЛЕВИДОБУТКУ (на прикладі шахти Візейська Червоноградського гірничо-промислового району)

V. Karabyn, Ph.D (Geology), Head of Department, Lviv State University of Life Safety, vasyi.karabyn@gmail.com

I. Kochmar, lecturer of Environmental Safety Dept., Lviv State University of Life Safety, irynalevytska1@gmail.com

This article provides an environmental hazard factors assessment in the Vizeyska mine area. The assessment is aimed at the determination of the copper species spreading mechanisms in the mine's gob pile rock. Vizeyska mine belongs to the Lviv-Volyn coal basin of Ukraine which can be identified as the southeastern part of the Lublin Basin in Poland. This mine was in operation from 1960 to 2009 accumulating 5.1 million m³ of rock in the gob pile.

The copper concentrations in mudstones, siltstones, sandstones, gob pile's coal and soils in the affected area have been determined in the bulk form and in acid soluble, ammonium acetate and water soluble extracts. The content of copper in the gob pile in the bulk form varies from 8.04 mg/kg to 65.89 mg/kg and is on the average 31.63 mg/kg. The copper concentration ratios in relation to clarke in the sedimentary rock were found, and based on these data, a copperphilicity range for the gob pile rock was proposed.

The copper concentration in the acid soluble extract is the highest in mudstone (6.72 mg/kg), a bit lower in coal (6.08 mg/kg), sandstones (4.14 mg/kg) and the lowest in siltstone (2.29 mg/kg). The copper content reduction range in the ammonium acetate extract is somewhat different: mudstones (3.10 mg/kg) – coal (1.90 mg/kg) – siltstone (1.50 mg/kg) – sandstone (1.35 mg/kg). As regards the bulk form, the copper content ratios in the hydrochloric acid extract range from 0.099 to 0.515 in the rock and from 0.576 to 0.625 in the soils; in the ammonium acetate – from 0.044 to 0.168 in the rock and from 0.119 to 0.137 in the soils.

The results of our research allow to consider the soils in the area affected by the Vizeyska mine's gob pile with regard to spreading of various copper species environmentally safe and utilizable.

Key words: coal-mining, heavy metals speciation, environmental safety, geochemistry of copper

УДК 553/495: 553.061.6 (477)

МЕТАЛОГЕНІЯ УРАНОВИХ РУДНИХ РАЙОНІВ В ОСАДОВОМУ ЧОХЛІ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Сушук К.Г., Верховцев В.Г.

Сушук К.Г. канд. геол.-мін. н., пров. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Mamas @ i. ua.

Верховцев В.Г. докт. геол. н., зав. відділу ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Verkhovtsev@ukr.net.

Металогенія уранових рудних районів в осадовому чохлаї Українського щита (УЩ) визначається таким факторами, як історія формування та будова осадового чохла, структурно-тектонічні і гідрогеологічні умови формування гідрогенних уранових родовищ, літологічні та мінералогічні особливості окремих родовищ, можливості видобутку, прогноз нарощування запасів. Мезо-кайнозойський осадовий чохол УЩ сформований упродовж юрського, крейдового, палеогенового, неогенового та пліоцен-четвертинного тектоно-седиментаційних циклів. Континентальна вуглисто-теригенна формація бучацького віку середнього еоцену, що сформувалася впродовж палеогенового тектоно-седиментаційного циклу, містить гідрогенні інфільтраційні промислові родовища урану. Геолого-структурні особливості формування уранових родовищ визначалися тектонічним режимом УЩ. Гідрогеологічні умови рудоутворення обумовлені характером області живлення водоносних горизонтів осадового чохла, наявністю сучасної гідрогеохімічної зональності в підземних водах та закономірностями переміщення потоків ґрунтових і пластових підземних вод. Металогенічна урановорудна область в осадовому чохлаї УЩ складається з трьох рудних районів – Південно-Бузького, Інгуло-Інгулецького, Саксагансько-Сурського. Окремі уранові родовища визначаються характерними особливостями. Уранове зруденіння супроводжується концентраціями Re, Se, Sc, TR, придатними для супутнього видобування. Викладена загальна генетична схема гідрогенного рудоутворення. Сформульовано пошукові критерії та надано прогноз пошуків і нарощування урановорудного потенціалу.

Ключові слова: уран, Український щит, металогенічні епохи, осадовий чохол, гідрогенні родовища, фактори рудонакопичення.

Вступ

Дослідження металогенії уранових рудних районів в осадовому чохлаї УЩ: закономірностей їх розміщення та формування, характеристика окремих родовищ, їх промислової цінності і рентабельності видобутку – необхідні як для ефективного прогнозу пошуків та розвідки промислових родовищ урану і цінних супутніх елементів, так і для наукового розвитку та вдосконалення теорії гідрогенного рудоутворення, яке в сучасному розумінні означає формування родовищ підземними водами внаслідок процесів, явною мірою не пов'язаних з магматизмом. Металогенія рудних районів визначається такими факторами, як історія формування та будова осадового чохла, структурно-тектонічні і гідрогеологічні умови формування гідрогенних уранових родовищ, літологічні та мінералогічні особливості окремих

родовищ, можливості видобутку, прогноз нарощування запасів.

Історія формування та будова осадового чохла УЩ

В осадовому чохлі УЩ, як і в осадових чохлах платформ взагалі, можливість рудоформуючого процесу, його інтенсивність, місце і час у взаємопов'язаному ланцюгові геологічних подій визначали такі фактори, як еволюція палеобасейнів седиментації та областей денудації, джерело рудної речовини, геотектонічний, структурний, кліматичний, палеогеографічний, фаціальний рудоконтролюючі фактори, прояви тектонічної і магматичної активізації, неотектоніка. Аналіз наведених факторів сприяє ефективному прогнозу пошуків та розвідки рудних родовищ і, зокрема, промислових родовищ урану.

УЩ уособився як самостійна горстова структура на південному заході Східноєвропейської платформи наприкінці протерозою. Оформлення щита зі схилами і закладання суміжних структур розпочалося з рифею. Повне замикання його сучасного контуру завершилося в ранній крейді.

Мезо-кайнозойський осадовий чохол УЩ сформований впродовж юрського, крейдового, палеогенового, неогенового та пліоцен-четвертинного тектоно-седиментаційних циклів. При цьому він має переважно кайнозойський вік, а мезозойські відклади потужністю від 0 до декількох десятків метрів розвинені лише на 2-3 % його площі.

Наприкінці кімерійської та на початку альпійської епох в історії розвитку регіону, як і всієї платформи, виділяються два тектоно-седиментаційних цикли – юрський і крейдовий, з послідовними стадіями еволюції трансгресивно – регресивних і континентальних режимів та відповідними групами і комплексами формацій [1]. *Юрський формаційний комплекс* на УЩ, його схилах і на суміжних площах структур обрамлення представлений континентальними, морськими і континентально-морськими (лагунними) теригенно-вугленосними і теригенними формаціями. Відклади (річкові, алювіально-озерні, озерно-болотні, флювіальні, морські кременисто-карбонатно-теригенні тощо) фаціально не витримані. *Крейдовий формаційний комплекс* представлений континентальними (переважно ранньокрейдовими) і морськими формаціями. До складу комплексу входить континентальна бокситоносно-вугленосна теригенна формація, розвинена на північно-східному та південному схилах УЩ, на Волинському, Подільському, Уманському і Інгульському блоках, а також в межах північного борту Причорноморської западини і на Приазовському масиві. В фаціальному відношенні відклади континентальних формацій представлені флювіальною і озерно-болотною групами генетичних типів відкладів. Аптський вік і початок альбського віку ранньої крейди відзначалися нестабільністю і нерівномірністю проявів вертикальних рухів, що сприяло змінам

врізання річок та частковому або й повному розмиву раніш накопичених флювіальних і озерно-болотяних фацій. Найбільш нестійким був режим в зонах активізації, що знайшло відображення у випаданні окремих частин розрізу або різкому зростанні потужностей відкладів, формуванні густої сітки древніх долин, ступенево-бар'єрній будові структурних зон. Морські формації нижньої-верхньої крейди, що майже повністю перекривають континентальні, складені переважно кременисто-теригенними, кременисто-карбонатними і теригенно-карбонатними товщами.

У другій половині пізньої крейди альб-сеноманська трансгресія змінилася регресією, і на початку палеогенового тектоно-седиментаційного циклу територія регіону являла собою занижену вирівняну поверхню, розпад якої на різновисотні блоки відбувся на початку палеоцену. Відклади палеоцену відкриває теригенно-карбонатна формація палеоценного віку. Ранньоеоценові формації переважно глауконіт-теригенного складу розвинені на північно-східному схилі і суміжних ділянках щита. Найбільшу цікавість з точки зору металогенії становлять континентальні формації бучацького віку середнього еоцену, що покривають значну частину УЩ. Серед них виділяються такі комплекси фацій: долинні – алювіальні і озерно-болотяні; прибережних низин – у вигляді покровів на значних, у тому числі міждолинних площах; великих озерних водоймищ (Конксько-Ялинської і Болтишської западин). Бучацькі відклади простежуються у вигляді численних розгалужених смуг довжиною до 50-80 км (в районі Олександрії більше 100 км), шириною 3-7, іноді до 10 км і потужністю від кількох метрів до 40-50, іноді до 70-80 м. В цілому вони складають вугленосно-теригенну формацію, у складі якої виділяються дві субформації: верхня теригенна і нижня вуглисто-теригенна.

Вуглисто-теригенна субформація, що містить промислові гідрогенні родовища урану, має чітку тричленну будову. Підвугільна базальна товща, розвинена у нижніх вузьких частинах долин, представлена русловими фаціями теригенних порід. Вугленосна товща побудована більш складно. Виділяються заплавні, озерно-болотяні, рідше руслові фації, складені вуглистими пісками, глинами, бурим вугіллям, лінзами каолінів та пісковиків. Глиниста складова відкладів представлена каолінітом [2]. Надвугільна теригенна товща, іноді вуглиста, потужністю 10-12 м розповсюджена на більшій території, ніж вугільна, але нерідко відсутня внаслідок розмиву.

Таким чином, на початку палеогенового тектоно-седиментаційного циклу осадконагромадження було пов'язане із формуванням озерно-болотяних та флювіальних обстановок, палеоценове море покривало тільки нижню частину північно-східного схилу щита

і частину Чорноморської западини. В ранньому еоцені море трансгресувало на північ уздовж північно-східного схилу, і в той же час в долинах щита почалося формування торфовищ. Але підвищений рівень суходолу і значна швидкість течії річок не сприяли стабільному осадконагромадженню, внаслідок чого рослинний детрит виносився у море і розсіювався. В середньому еоцені (*бучацький вік*) трансгресія моря продовжувала розвиватися на північно-східному і частково південному схилах щита, а на основній його території настав час найбільш інтенсивного континентального осадконагромадження і розвитку торфовищ у флювіальних та озерно-болотних умовах на просторах акумулятивних рівнинах і прибережних заболочених низинах. Пізньоеоценові (київські) відклади утворили теригенно-мергельну формацію на більшості території УЩ, а в олігоцені відбулася регресія, і наприкінці віку море залишилося лише на півдні Причорноморської западини.

Неогеновий тектоно-седиментаційний цикл розвитку регіону розпочався формуванням континентальної вугленосно-теригенної формації, у складі якої виділяються флювіальні (русові, заплавні) та озерно-болотні генетичні типи відкладів. Континентальна формація перекривається морською піщаною, яка складає полтавську світу міоцену, досить витриману за складом. Вона покриває північно-східний схил щита й значні площі Уманського, Інгульського та Середньо-Придніпровського блоків. Далі на території щита почалася регресія, і у другій половині понту відбулося повне осушення регіону.

Початок *пліоцен-четвертинного циклу* внаслідок осушення території щита та встановлення сухого континентального клімату ознаменувався формуванням залізистої кори вивітрювання з утворенням червоно-бурих і строкато-кольорових глин. Наприкінці пліоцену формується нова річкова мережа. Річні долини налічують різну кількість терас, переважно четвертинного віку. Більшість долин являються активно акумулюючими, внаслідок чого флювіальні відклади (русові і заплавні) містять концентрації рудних мінералів. Окремі райони на півночі щита, на західному, північному та північно-східному схилах виділяються як області інтенсивної седиментації озерно-болотних відкладів, у тому числі області формування значних торфовищ. Тобто, в наш час відбувається накопичення вугленосно-теригенної формації.

Мезо-кайнозойський осадовий чохол УЩ містить різновікове зруденіння, яке має різне промислове значення. Це різноманітні розсипні концентрації мінералів титану, торію, олова, рідкісних земель, родовища бокситів і високоглиноземистих каолінів, марганцевих і залізних руд, урану та супутніх елементів (скандію, ренію та ін.), свинцево-цинкове зруденіння. Можливість реалізації екзогенного рудоутворюючого процесу, характер

зруденіння та його локалізації визначалися всією історією геологічного розвитку регіону. Особлива роль в пліоцен-четвертинний час належала екзогенним, потенційно рудоутворюючим процесам, пов'язаним з діяльністю підземних вод.

Структурно-тектонічні умови формування гідрогенних уранових родовищ в осадовому чохлаі УЩ.

Вся складність і багатоплановість розвитку УЩ в цілому та в тому числі його осадового чохла обумовлювалась тектонічним режимом, який визначав еволюцію трансгресивно-регресивних подій і характерні їх просторово-часові особливості.

Так, аналіз геолого-структурних особливостей інфільтраційних родовищ Інгуло-Інгулецького рудного району вказує на тісний зв'язок їх формування з неотектонічними посуваннями довгоживучих розломів у кристалічному фундаменті, переважно широтного простягання. На території цих родовищ відомі численні прояви неотектонічних рухів як в породах фундаменту, так і осадового чохла. Тут широко розповсюджені тектонічні шви із дзеркалами ковзання та борознами тертя в третинних відкладах по всьому розрізу від кори вивітрювання до пізньокрейдових, найбільш виражені в глинистих породах. Зустрічаються інтервали перемитих порід потужністю до 10 м.

Неоднорідний склад порід фундаменту обумовив їх неоднорідний розмив з утворенням палеодепресивних піднять і занурень в осьовій частині, до яких приурочений ряд родовищ бурого вугілля та вуглепроявів.

Ряд дослідників [4] вважає, що у інфільтраційних родовищ урану Інгуло-Інгулецького рудного району спостерігається чітка геотектонічна вибіркковість, яка забезпечує прояв енергійної гідродинаміки у сфері водообміну та інтенсивність ерозійних процесів. У вузлах перетину розломів відбувалося змішування тріщинних розчинів і екзогенних пластових вод. Ще один фактор уранонакопичення в осадовому чохлаі УЩ – оживлення гідродинамічного режиму підземних вод при відкритті водоносного горизонту річковою мережею внаслідок неотектонічної активізації щита, оскільки концентрації урану залежать від формування зон ґрунтового і пластового окислення. Саме така неотектонічна активізація УЩ відбувалася на межі раннього і пізнього пліоцену, що сприяло формуванню зон окислення.

Гідрогеологічні умови гідрогенного інфільтраційного рудоутворення в осадовому чохлаі УЩ

У формуванні гідрогенних родовищ вирішальна роль належить підземним водам різного походження. Гідрогеологічні умови рудоутворення визначаються такими основними факторами: 1) характером області живлення водоносних горизонтів осадового чохла; 2)

наявністю сучасної гідрогеохімічної зональності в підземних водах; 3) закономірностями переміщення потоків ґрунтових і пластових підземних вод.

1) Область живлення водоносних горизонтів осадового чохла. Встановлено, що ґрунтові води осадового чохла формуються в межах головного вододілу, який проходить у субширотному напрямку вздовж УЩ, а також на вододілах другого порядку між притоками річок Дніпро, Південний Буг, Молочна. Основними дренами є русла цих річок, додатковими – русла їх приток. Усі гідрогенні уранові родовища в осадовому чохлі розміщуються на шляху прямування підземних вод від вододілів другого порядку до областей розвантаження.

Живлення водоносних горизонтів палеогену здійснюється водами четвертинних піщано-глинистих відкладів пліоцену. За радіогеохімічними даними води четвертинних відкладів у степовій фізико-географічній зоні УЩ містять уран у дещо підвищеній кількості (в середньому $1,2 \cdot 10^{-5}$ г/л), що можна пояснити його випарною здатністю аналогічно накопиченню урану в інших областях з аридним кліматом.

Певна роль у формуванні уранових рудних покладів належить також підземним водам фундаменту, оскільки породи фундаменту та кора їх вивітрювання є важливим джерелом урану для формування рудних покладів. Абсолютні позначки рівнів підземних вод у породах фундаменту змінюються від +50 до +140 м, води напірні. У південній частині щита, в Інгуло-Інгулецькому рудному районі рівні підземних вод опускаються до +20 м, що вказує на область розвантаження в басейні р. Інгул. Подекуди п'єзометричні рівні тріщинуватих вод вищі від вод бучацького водоносного горизонту. Це вказує на можливість збагачення бучацького водоносного горизонту ураном на цих ділянках за рахунок вод зони тріщинуватості. На вододільних ділянках вміст урану в водах зон тріщинуватості складає $1 \cdot 10^{-5}$ г/л, а в області транзиту від вододілу до дрени вміст урану у воді збільшується до $3 \cdot 10^{-5}$ г/л за рахунок вилуговування урану з порід.

У тих частинах території, де води протікають по корі вивітрювання порід фундаменту, особливо у місцях розповсюдження порід з підвищеним вмістом урану, концентрація його у водах ґрунтового окислення підвищується в середньому до $7 \cdot 10^{-5}$, а подекуди до $(1,5-3) \cdot 10^{-4}$ г/л. Вміст урану в ґрунтових водах в результаті його вилуговування з кори вивітрювання і кристалічних порід збільшується у 6-25 разів у порівнянні із вмістом у водах четвертинних відкладів. За цих умов велике значення має фоновий вміст урану у кристалічних породах областей живлення, які зазвичай виражені неотектонічними склепінними підняттями («куполами»), навкруги яких сформувалися всі відомі родовища і рудовиявлення.

2) Другий важливий фактор умов гідрогенного рудоутворення – існування сучасної

гідрогеохімічної зональності, в якій підземні води, що містять уран і кисень, вниз за потоком змінюються на сірководневі, в яких вміст урану зменшується у 10 разів. Тобто відбувається висаджування урану на геохімічному бар'єрі.

Взагалі інфільтраційному рудоутворенню в бучацьких відкладах середнього еоцену сприяли такі гідрогеологічні фактори, як наявність в них напірного водоносного горизонту, у ряді випадків пов'язаного із тріщинними водами кристалічних порід фундаменту, а також гідрогеологічно закритий характер бучацьких структур. У цих відкладах на протязі тривалого часу існували сприятливі умови для висаджування урану із підземних вод внаслідок відновлювальної або близької до неї природної гідрохімічної обстановки. Гідрохімічна обстановка, яка збереглася у запечатаних київськими глинами бучацьких відкладах, сприяла також збереженню уранових покладів, у зв'язку з чим винос урану і радію відбувався тут повільно, а рознос урану вниз за потоком із уранового покладу складає всього десятки метрів.

Так, дослідження Девладівського родовища на час його розвідки показали різку диференціацію вод за концентрацією водневого іону, що свідчить про існування тут і раніше відновлювальних геохімічних умов [6]. Встановлено, що в межах уранових покладів $\text{pH} = 7,1-8,0$, обстановка близька до відновлюваної, вміст урану у воді складає до $9,75 \cdot 10^{-5}$ г/л, вміст радію від $1,8 \cdot 10^{-11}$ до $3,9 \cdot 10^{-10}$ г/л. У безрудних пісках бучацького горизонту та на ділянках навкруги покладів, тобто у зонах більш активної циркуляції підземних вод, pH знижується до 6-7, а концентрація урану і радію різко падає.

При цьому особливо цікавим є вплив гідрохімічної обстановки на розподіл урану і радію в породах. Детальними геофізичними роботами встановлено різку зміну радіоактивної рівноваги в урановому пласті: в середній частині рудного пласта вона зміщена в бік урану і складає 50-70 %, а в крайових частинах, верхній і нижній різко зростає у бік радію і складає в середньому 120-150 %, в окремих випадках до 200-600 %. Про перерозподіл радію у рудних пластах Девладівського родовища підземними водами також свідчить висаджування в крайових частинах рудних пластів мінералів, які містять радій – радіобариту, радіопіриту.

Для осадового чохла УЩ характерна наявність багатоконпонентних радіогідроаномалій, які тяжіють до тектонічних зон на ділянках, де встановлена уранова мінералізація як в кристалічних породах, так і в бучацьких відкладах.

3) Третій фактор рудоутворення полягає в закономірностях переміщення потоків ґрунтових і пластових підземних вод. Так, все уранове зруденіння Саксагансько-Сурського району як ґрунтової, так і ґрунтово-пластової окислювальної зональності розповсюджено до абсолютної позначки +50 м, тобто до урізу води у р. Дніпро. Це свідчить про формування

уранових рудних покладів потоком ґрунтових вод, в якому формуються місцеві напори, що створюють умови для формування відносно коротких смуг пластово окислених порід. Оскільки ці смуги формуються напірними водами, розвиненими під локальними водоупорами в зоні активного водообігу, окислені породи відносяться до зони ґрунтово-пластового окислення.

У ряді випадків бучацький водоносний горизонт перекритий глинами київської світи (регіональним водоупором), протяжність зони транзиту досягає десятків кілометрів, розвантаження підземних вод відбувається по розривним порушенням в середній течії р. Інгул (уріз води +20 м). Тобто гідрогеологічні умови формування епігенетичної окислювальної зональності наближаються до умов артезіанського схилу, а окислені породи водоносного горизонту можуть бути віднесені до зони пластового окислення. Такий тип зональності контролює уранове зруденіння Братського і Сафонівського родовищ.

Як вже зазначено вище, широкий розвиток процесів формування зон окислення і пов'язаного з ними уранового зруденіння в осадовому чохлі УЩ і його схилів почалося на межі раннього і пізнього пліоцену та продовжується в даний час.

Характеристика рудних районів та родовищ, металогенічної урановорудної області в осадовому чохлі УЩ

Промислові ресурси урану в піщано-вуглистій формації палеогену осадового чохла УЩ зосереджені в межах субширотної металогенічної області північно-східного простягання на вододільній частині щита шириною від 30 км на південному заході до 80 км на північному сході. Ця металогенічна область об'єднує верхів'я, відгалуження, іноді середні частини палеодепресій обох схилів УЩ: від Бандурської на південному заході до Синельниківської на північному сході. Виділяються крупні палеодолини першого порядку протяжністю до 100 км (Західно- і Східно-Криворізька, Нікопольська та ін.), другого порядку протяжністю до 50 км, що впадають в долини першого порядку (наприклад, Девладівська) або самостійні (Братська, Костянтинівська, Єланець-Михайлівська та ін.), третього порядку протяжністю до 30 км (Мошоринська та ін.), а також відгалуження палеодолин довжиною декілька кілометрів. За межами цієї області в напрямках до північного заходу та південного сходу в палеодепресіях розвинені утворення озерно-болотного та лиманно-лагунного фаціальних комплексів палеогену, менш сприятливі для розвитку гідрогенного уранового рудоутворення, пов'язаного з процесами ґрунтового, ґрунтово-пластового і пластового окислення.

Основні промислові уранові родовища приурочені переважно до комплексу річкових відкладів вугленосного бучацького ярусу середнього еоцену, які або повністю заповнюють

ерозійно-тектонічні палеодолини на поверхні щита, або залягають в основі осадового чохла під лагунно-лиманними або озерно-болотними відкладами. До комплексу річкових відкладів у центральній частині Дніпровського басейну приурочені Братське, Садове, Девладівське, Сафонівське, Хутірське родовища, Відрадний, Зарічний, Камишуватський та інші рудопрояви.

Відклади озерно-болотного комплексу найменш ураноносні. В них виявлені Шполянський, Гаївський та інші невеликі рудопрояви і мінералізація. У відкладах лагунно-лиманного фаціального комплексу знаходяться численні рудопрояви і два промислових родовища урану – Сурське і Червоноярське. Для цих відкладів характерні інтенсивна вугленасиченість та розповсюдженість витриманих вугільних покладів.

Глибина урізу палеодолин, що містять уранове зруденіння, у фундамент і кору вивітрювання до 70-90 м, протяжність – 30-100 км. Потужність перекриваючих відкладів (морських – еоцену і олігоцену або прибережно-морських – міоцену) – 30-60, максимум – 100 м.

Уранові поклади контролюються ґрунтовою та ґрунтово-пластовою, іноді пластовою епігенетичною окислювальною зональністю. Епігенетична зональність – це зональність мінеральних парагенезисів, накладена і не співпадаюча в просторі з фаціальними змінами. Вона служить основою для встановлення умов утворення мінеральних асоціацій та рудних концентрацій, що входять до неї. Уранове зруденіння завжди приурочене до конкретної зони і взагалі є частиною цієї зональності.

Залежно від умов розвитку окислювальної зональності від верхів'їв або бортів палеодолини уранові рудні поклади розміщуються або уздовж стрижня по всій ширині палеорусл, або уздовж бортів у вигляді нешироких звивистих смуг, рідше (в разі пластового типу зональності) у вигляді ролів на виклинюванні зон пластового окислення [2, 5]. Глибина розповсюдження зон окислення і пов'язаного з ними зруденіння обмежена положенням місцевого або регіонального базису ерозії.

Повна мінералого-геохімічна зональність представлена такими зонами: 1) поверхневого окислення (просочування метеорних вод); 2) ґрунтового окислення (стікання кисневмісних ґрунтових вод); 3) ґрунтово-пластового окислення (під локальними водопорами з місцевими напорами ґрунтових вод); 4) уранового зруденіння, розташованого під нижньою поверхнею зони ґрунтового окислення або на фронтальному виклинюванні зони ґрунтово-пластового окислення; 5) не окислених порід.

Зона уранового зруденіння співпадає із зоною епігенетичного відновлення, сірководневого та сорбційного осадження ряду металів – селену, молібдену, ренію, талію,

ванадію, свинцю, міді, цинку, кобальту, нікелю, деяких рідкоземельних елементів і супроводжується інтенсивною сульфідизацією різних літолого-фаціальних типів вугленосних відкладів. Тобто, на шляху руху підземних вод, що містять кисень і уран, в породах, що містять відновники, формується відновлювальний бар'єр, на якому відбувається уранонакопичення. Оскільки ця зона є частиною загальної схеми мінералого-геохімічної зональності, наявність такої зональності в породах є характерною пошуковою ознакою інфільтраційних родовищ урану.

Загальна генетична схема гідрогенних інфільтраційних родовищ неоген-четвертинної епохи уранового рудоутворення в палеоруслах буровугільного Дніпровського басейну на території Дніпровської металогенічної області полягає в наступному. В результаті переміщення ґрунтових вод сарматського горизонту та напірних вод кристалічного фундаменту, які містять розчинений кисень і уран, в продуктивному горизонті формуються зони окислення. Внаслідок окислення піриту, інших мінералів Fe^{2+} , вуглистої речовини (вуглистої рослинного детриту) відбуваються витрати розчиненого у воді кисню і розвиваються анаеробні сульфат-відновлюючі бактерії, які вживають вуглецеву речовину, відновлюють сульфати підземних вод і продукують H_2S . Це призводить до зміни Eh з позитивного (приблизно +200 mV) на негативний (близько -250 mV) і відкладення сполук U^{4+} (оксидів або силікатів) за рахунок відновлення сполук U^{6+} (переважно гідрокарбонатних комплексів, розчинених у підземних кисеньвмісних водах). Тобто, на шляху руху підземних вод, що містять кисень і уран, в породах, що містять відновники, формується відновлювальний бар'єр, на якому відбувається уранонакопичення.

Ця загальна схема на кожному гідрогенному родовищі урану має свої відмінності, які пояснюються різним складом порід водоносного горизонту, кількістю відновних речовин та їх типом (пірит, інші сульфідні, вуглиста речовина, бітуми тощо), вмістом кисню, урану і сульфатів у воді горизонту, коефіцієнтом фільтрації, тощо. Слід зазначити, що ревізія геологічних матеріалів Девладівського уранового родовища дозволила виявити недостатнє урахування цих чинників під час розвідки та експлуатації [7].

Уранові поклади переважно пластової або лінзовидної форми локалізовані у вуглистих пісках, бурому вугіллі, рідше – у вуглистих глинах або корі вивітрювання. Вони утворюють декілька ярусів по всьому розрізу водоносного горизонту. Протяжність рудних тіл під нижньою межею зони ґрунтового окислення – до декількох кілометрів, ширина – сотні метрів, потужність – зазвичай десятки сантиметрів, зрідка до двох метрів, вміст урану – соті долі відсотка. На виклинюванні зон окислення утворюються багатші рудні тіла

потужністю до 4-5 м, які іноді мають форму ролів.

Для родовищ цього класу переважно характерні три основних літологічних типи руд: у вуглистих пісках з вуглистим рослинним детритом, вуглистих глинах і бурому вугіллі. Уранове зруденіння супроводжується інтенсивною сульфідизацією різних літолого-фаціальних типів вугленосних відкладів. Зони сульфідизації і уранового зруденіння характеризуються аномальним вмістом цілого ряду металів – селену, молібдену, ренію, талію, ванадію, свинцю, міді, цинку, кобальту, нікелю, деяких рідкоземельних елементів.

В даний час на території Дніпровської металогенічної області відомо 13 відносно невеликих (із запасами 1-3 тис. т) родовищ, 33 рудовиявлення і значна кількість проявів уранової мінералізації і радіоактивних аномалій [2]. Вони об'єднані в три рудних райони: Південно-Бузький (Братське, Садове, Ташлицьке родовища), Інгуло-Інгулецький (Сафонівське, Христофорівське, Девладівське родовища, Чабанківське, Нововолодимирське, Троїцьке та інші рудовиявлення) та Саксагансько-Сурський (Новогур'ївське, Хутірське, Криничанське, Оленівське, Сурське, Червоноярське, Петромихайлівське і Первозванівське родовища).

Південно-Бузький рудний виділений на заході південного схилу УЩ і охоплює Братське, Садове і Ташлицьке родовища. Для них характерний річковий фаціальний тип вмісних порід, наявні всі типи окислювальної зональності (переважає ґрунтово-пластова), прибортовий або долинний тип рудних покладів.

Садове родовище відкрите у 1962 році. Рудовмісні відклади заповнюють палеодепресію на поверхні щита південно-західного спрямування, представлені пачкою гирлових утворень складного літологічного складу з переважанням грубозернистих пісків, збагачених органікою, залягають горизонтально, підстеляються первинними каолінами кори вивітрювання фундаменту, покрівля глинисто-вуглиста. Уранове зруденіння приурочене до піщано-вуглисто-глинистих відкладень, що заповнюють верхів'я депресії, але зустрічається також у вугіллі і глинах.

Садове родовище складається з двох рудних покладів – Північного і Південного, із запасами 70,5 % і 29,5 %, відповідно. Переважна більшість урану в рудах знаходиться у вигляді сорбції, частина – черні, рідше зустрічаються настуран і кофініт. Середній вміст урану в балансових запасах $A+B+C_1$ – 0,034 %; C_2 – 0,049 %, забалансових – 0,020 %. Коефіцієнт радіоактивної рівноваги в середньому для родовища – 97 %. Родовище передане для освоєння.

Слід зазначити, що, незважаючи на скромні запаси, Садове родовище являє інтерес для видобутку урану методом підземного свердловинного вилуговування (ПВ) завдяки невеликій ціні робіт та можливості нарощування запасів за рахунок наявності ще не

визначеного уранового зруденіння в сусідніх палеодолинах та їх відгалуженнях.

Братське родовище відкрите у 1962 році у верхів'ях Братської депресії, яка в цілому має близширотне напруження. Відклади, що містять уранову руду, розподіляються на три ритмоподібні пачки – нижню піщанисту, середню каолінисту і верхню вуглисто-глинисту. Зруденіння розвинуте у всіх пачках та в усіх літологічних різновидах порід, але в основному зосереджене в піщанистих відкладах нижньої та середньої пачок. Родовище представляє собою єдину ділянку, в якій виділяються чотири рудні поклади та ряд дрібних лінз. Рудоносна смуга піщано-вуглисто-глинистих відкладів витягується вздовж депресії на 2400 м. Форма рудних тіл – зближені пластові та лінзовидні тіла і роли, які у розрізі мають складну форму. Протяжність рудних покладів варіює від сотень метрів до перших кілометрів, потужність мінлива і коливається від 0,2 до 6,0 м. Рудні поклади сформовані завдяки як ґрунтовому, так і пластовому окисненню. Зона ґрунтового окислення розвинена по морських пісках та пісковиках сармату, нижче якого залягає потужний водоупор – київські глини – 15-26 м. Під глинами в бучаку розвивається зона пластового окислення від зон розривних порушень в бортах палеодолини та від зони ґрунтового окислення в верхів'ях палеодолини поблизу вододілу, де бучак залягає під сарматом.

За даними [5] в пластових водах Братського родовища уран знаходиться у вигляді уранілдіаквакарбонату $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ – 82 %, уранілтрикарбонату $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ – 10 % та лише 8 % у вигляді катіону UO_2OH^+ .

На Братському родовищі, при всьому різноманітті уранового зруденіння, виділяються три основні літологічні типи руд: у вуглистих пісках, вуглистих глинах і бурому вугіллі, які складають, відповідно, 63, 13 і 16 % в загальному балансі руд. 8 % в балансі запасів – це уранове зруденіння у верхній частині кори вивітрювання [5, 6]. Уран в рудах міститься здебільшого у вуглистій речовині (в середньому 35 %), в меншій мірі – в глинистій (в середньому 25 %) і у вигляді уранової черні (17 %). Близько 5 % урану міститься в лейкоксені і близько 3 % – в гідроксидах заліза. Вміст урану у вуглистій речовині досягає 1,7 %, в глинистій – 0,378 %. Уранова чернь встановлена тільки в багатих рудах. Вона утворює дрібні виділення, зрощення або тонкі плівки навколо зерен піриту, марказиту, ільменіту. Руди Братського родовища нерівноважні, з варіацією коефіцієнту рівноваги від 20 до 448 %, в середньому 80 %.

Уранове зруденіння супроводжується інтенсивною сульфідизацією різних літолого-фаціальних типів вугленосних відкладів. Потужність прошарків сульфідизованих порід в межах Братського рудного поля змінюється від 0,1 до 3-5 м, вміст сульфідів в них варіює від 3-5 до 30-

70 %. Сульфідні утворення, порошковаті нальоти, тонкі прожилки, стягнення і жовна в глинисто-вуглистих різновидах порід, іноді служать цементом у пісковиках. Таким чином, зона уранового зруденіння співпадає із зоною епігенетичного відновлення, сірководневого та сорбційного осадження ряду елементів і характеризується аномальним вмістом цілого ряду металів – селену, молібдену (0,05 %), ренію, талію (до 0,035), ванадію (0,01-0,02 %), свинцю (до 0,03 %), міді (0,03-0,1 %), цинку (до 0,3 %), кобальту (до 0,03 %), нікелю (0,03-0,10 %), титану (до 1 %), деяких рідкісноземельних елементів (Y, Yb, Ce, La). Коефіцієнт підновленості пісків становить 4,1 [5]. Зазвичай зони аномальних концентрацій цих металів розміщені у вуглистих породах біля області вклинювання зони пластового окислення. Переважна частина рудних елементів не утворює своїх мінералів, а входить в сульфідні заліза або сорбована глинистою речовиною.

Розвідувальними роботами встановлено, що умови обводнення, фільтраційні властивості руд і рудовміщуючої товщі придатні для відробки родовища способом ПВ. У 1968 р. його було передано відповідному підприємству для розробки. На даний час родовище відпрацьоване, але існують перспективи приросту запасів руд, придатних для ПВ, це пов'язано з продовженням пошуку в Братській і інших (Костянтинівській, Єланець-Михайлівській) депресіях, заповнених відкладами бучацького ярусу.

Ташлицьке родовище розміщується південніше Садового, подібне до нього і Братського родовищ. Приурочене до річкових вуглисто-піщаних утворень бучацького ярусу еоцену. Характерний прибортовий тип формування рудних покладів. Родовище досліджене недостатньо, потребує сучасної оцінки.

Інгуло-Інгулецький рудний район. Виділений в центральній частині Дніпровського буровугільного басейну на півдні УЩ. Охоплює верхів'я Новобузької та Сафонівської палеодепресій, а також верхів'я і прибортові частини Західно-Криворізької та Східно-Криворізької палеодепресій. За даними [4] Західно-Криворізька палеодепресія приурочена до контакту гнейсової товщі з гранітоїдами інгулецького комплексу на півдні та з гранітоїдами, що складають Боковеньківський масив, на півночі. Східно-Криворізька палеодепресія наслідує контакти порід криворізької серії з гранітами саксаганського комплексу і останніх – з гранітами дніпровського комплексу. Неоднорідний склад порід фундаменту обумовив їх неоднорідний розмив з утворенням палеодепресивних підняття і занурень в осьовій частині, до яких приурочений ряд родовищ бурого вугілля та вуглепроявів.

В межах району відкриті Сафонівське, Христофорівське і Девладівське інфільтраційні родовища урану, Чабанківське, Нововолодимирське, Троїцьке, Відрадне, Зарічне,

Камишуватське рудовиявлення та ряд аномалій в бучацьких відкладах середнього еоцену. Всі вони пов'язані з річними фаціальними комплексами, рудні поклади долинного типу розміщені вздовж стрижнів долин по всій ширині палеорусел, тип окислювальної зональності, що формує рудні поклади, ґрунтово-пластовий. Тобто, у водоносних пластах між водоупорами, крім видовженої форми рудних тіл, наявні поклади ролоподібної форми, що містять більшу кількість рудних компонентів, ніж пластові.

Аналіз геолого-структурних особливостей інфільтраційних родовищ району вказує на тісний зв'язок їх формування з неотектонічними посуваннями довгоживучих розломів у кристалічному фундаменті, переважно широтного простягання. На території цих родовищ відомі численні прояви неотектонічних рухів як в породах фундаменту, так і осадового чохла. Тут широко розповсюджені тектонічні шви із дзеркалами ковзання та борознами тертя в третинних відкладах по всьому розрізу від кори вивітрювання до пізньокрейдових, найбільш виражені в глинистих породах. Зустрічаються інтервали перемитих порід потужністю до 10 м.

Ряд дослідників [4] вважає, що у інфільтраційних родовищ урану цього району спостерігається чітка геотектонічна вибірковість, яка забезпечує прояв енергійної гідродинаміки у сфері водообміну та інтенсивність ерозійних процесів. У вузлах перетину розломів відбувалося змішування тріщинних розчинів і екзогенних пластових вод, що давало можливість збагачення бучацького водоносного горизонту ураном на цих ділянках за рахунок вод зони тріщинуватості. Як уже було зазначено вище, на вододільних ділянках вміст урану в водах зон тріщинуватості складає $1 \cdot 10^{-5}$ г/л, а в області транзиту від вододілу до дрени вміст урану у воді збільшується до $3 \cdot 10^{-5}$ г/л за рахунок вилуговування урану з порід.

В районі також виявлені групові і поодинокі радіогідроаномалії окремих елементів та комплексні різної контрастності, що містять уран, радон, радій, гелій. Вони, як правило, супроводжуються аномальними концентраціями інших мікроелементів і групуються в декілька крупних областей розповсюдження радіоактивних вод, одна з яких виділена біля Боковеньківського масиву і має характерну чітку приналежність комплексних ореолів до крупних тектоно-метасоматичних зон. Радіогідроаномалії високо контрастні, інтенсивні, характеризуються великими площинними масштабами і посиленням ореолів з глибиною. У більшості аномалій ореоли урану, радону, радію та гелію сполучені і супроводжуються аномальними концентраціями цинку, титану, хрому, міді, стронцію, молібдену. До ореолів Боковеньківської області радіогідроаномалій приурочені Христофорівське та Сафонівське інфільтраційні родовища урану. Особливістю Христофорівської радіогідроаномалії є

встановлений за результатами спектрального аналізу сухих залишків змішаних вод кристалічних порід і бучацьких відкладів високий вміст елементів-супутників урану: цинку – 0,085, титану – 4,0, хрому – 0,2, міді – 0,115, стронцію – 2,0, молібдену – 0,003 мг/л.

Девладівське родовище тяжіє до групи радіогідроаномалій поблизу флангу Демуринаського гранітного масиву вздовж Девладівського широтного розлому. Тут переважають комплексні контрастні радіогідроаномалії. У сухих залишках підземних вод Девладівської урано-радієво-радонової радіогідроаномалії також виявлений високий вміст мікроелементів: стронцію – 3,2, титану – 1,2, нікелю – 0,06 мг/л.

Багатокомпонентні радіогідроаномалії тяжіють до тектонічних зон на ділянках, де встановлена уранова мінералізація як в кристалічних породах, так і в бучацьких відкладах.

На родовищах району разом з ураном простежується накопичення і інших елементів – селену, ренію, ітрію, стронцію, молібдену, нікелю, цинку, титану – в межах контурів уранових покладів. Приуроченість до якого-небудь літолого-фаціального комплексу бучацьких відкладів або кристалічного фундаменту відсутня, що підтверджує інфільтраційне походження аномалій.

Сафонівське родовище відкрите у 1976 році у вугленосних відкладах Сафонівського відгалуження Новобузької депресії, розташованої у сфері впливу Братського глибинного широтного розлому й частково зони Західно-Інгулецького глибинного розлому. В областях розміщення верхів'їв Новобузької і Сафонівської палеодепресій встановлені численні рудовиявлення урану в породах фундаменту на фоні площинних радіогеохімічних аномалій і обширних ореолів аномальних концентрацій урану в тріщинних водах. В районі Сафонівського родовища відмічені новітні тектонічні рухи із зміщенням верхнього водопору в окремих мікроблоках. Зона застійного режиму у водоносному бучацькому ярусі контролюється широтним розломом, на південь від якого вугленосна товща внаслідок новітніх рухів знаходиться нижче регіонального базису ерозії.

В Сафонівській палеодепресії розташовані також Чабанківський, Нововолодимирський і Троїцький уранові рудопрояви. Всі вони пов'язані з річними фаціальними комплексами, рудні поклади долинного типу розміщені вздовж стрижнів долин по всій ширині палеорусел, тип окислювальної зональності, що формує рудні поклади, ґрунтово-пластовий.

Початок епігенетичних змін в породах вугленосної формації, пов'язаних із інфільтраційними процесами, що супроводжувалися приносом і перерозподілом урану в проникних осадах, відноситься до періодів її значного розмиву в передкиївський і в

передсарматський час. Про це свідчать дані ізотопного віку родовища (25 млн. років).

Родовище складається з трьох рудних покладів, найбільший з яких (Центральний) налічує ряд ізольованих рудних тіл, одне з яких витягнуте в меридіональному напрямку на 2,6 км при ширині від 100 до 900 м. Морфологія рудних покладів переважно стрічкоподібна, місцями ізометрична. В північній частині Центральний поклад в розрізі має ролоподібну форму та збагачений ураном. Інтервал глибини залягання руд становить 50-70 м. Вміст урану в рудах – 0,18 %. Непромислові рудні тіла залягають в каоліновій корі вивітрювання.

Склад руди багатокomпонентний. Разом з ураном, що міститься як в сорбованій формі, так і у формі гідроксидів (переважно черні), виявлено прояви молібдену, ренію і селену, пов'язані із сульфідами. Високий вміст селену корелюється із високим вмістом урану. Відомо [5], що реній, селен і молібден майже постійно супроводжують уран у рудних покладах, які контролюються окислювальною зональністю. Характерні також високі кларки концентрації для талія та деяких рідкісноземельних елементів. Особливістю Сафонівського родовища є телескопічний характер розвитку аномальних концентрацій елементів-супутників урану над сильно обводненими зонами розломів у фундаменті родовища. Це може свідчити про значний їх принос напірними тріщинними водами.

Сафонівське родовище є найбільш підготовленим до експлуатації: проведені детальні розвідувальні роботи, натурні дослідження на полігонах і підготовлений проммайданчик. На базі Сафонівського родовища планується апробація методу киснево-содового збагачення уранової сировини (за програмою розвитку мінерально-сировинної бази України до 2030 року).

Результати пошукових робіт на флангах Сафонівського родовища дозволяють розраховувати на збільшення його ресурсного потенціалу на 40 %. Поблизу розвіданого Сафонівського родовища виявлено Покровську і Троїцьку перспективні ділянки, також придатні до видобутку урану методом ПВ.

Христофорівське родовище розташоване у однойменному широтному відгалуженні Західно-Криворізької депресії і контролюється зоною широтного Софіївсько-Криничуватського розлому. Відноситься до родовищ річного комплексу порівняно крупних палеодолин із слабким розвитком руслових піщаних фацій. Христофорівське відгалуження простежується в широтному напрямку на відстань приблизно 10 км.

В структурному відношенні родовище розташоване в південній частині Боковеньського масиву гранітів. Осадочний комплекс порід залягає на породах кристалічного фундаменту, представлених чергуванням гнейсів і гранітів. На породах фундаменту повсюдно розвинена кора вивітрювання, представлена первинними каолінами потужністю

від 2 до 20 м. Безпосередньо на корі залягають відклади бучацької світи, представлені вуглистими і слабо вуглистими глинами й пісками, бурим вугіллям, вторинними каолінами.

Христофорівське родовище долинного типу, в плані виглядає як одне рудне тіло, яке простежується від верхів'їв депресії на схід на відстань до 4000 м. У безпосередній близькості до родовища в північному борту депресії встановлені ореоли розсіяння урану в корах вивітрювання і кристалічних породах докембрію (Іванівське рудовиявлення).

Девладівське родовище відкрите у 1955 році, з 1962 по 1990 р. вперше в СРСР відпрацьоване методом ПВ, причому видобутий уран перевищив кількість підрахованих та затверджених ТКЗ запасів і склав 1660 т. Родовище приурочене до однойменного широтного відгалуження Західно-Криворізької депресії й контролюється зоною Девладівського глибинного розлому. Воно розміщується у верхів'ї Тернівсько-Девладівської палеодолини широтного простягання довжиною 30 км і шириною 0,4-1,5 км. Глибина врізання долини у породи кристалічного фундаменту до 20 м, потужність продуктивного водоносного горизонту (древнього алювію) – в середньому 15 м. До основного русла палеодолини з півночі та півдня примикають менш потужні відгалуження (притоки), деякі з яких теж вміщують рудні поклади. Загалом відомо 5 покладів, три з яких розроблялися методом ПВ.

Девладівське родовище за характером геологічного розрізу відноситься до річкового комплексу палеорічок з переважним розвитком руслових піщаних фацій. Рудовмісні алювіальні породи – піски різнозернисті, серед яких переважають крупнозернисті, кварцові, вуглисті, слабо глинисті, темно-сірі до чорних, з прошарками глинистих пісковиків та піщаних глин світло- та темносірих, а також з тонкими прошарками бурого вугілля (лігнітів). Нижня частина розрізу вугленосної товщі складена безвугільними різнозернистими пісками і вторинними каолінами, а верхня частина, з якою пов'язане зруденіння, – вуглистими глинами з невеличким лінзами бурого вугілля.

В районі родовища виділяють два гідрогеологічні поверхи. Верхній являє собою водоносний комплекс кайнозою, кори вивітрювання і верхньої тріщинуватої частини порід кристалічного фундаменту, який вміщує ґрунтові води. Нижній гідрогеологічний поверх представлений напірними розломно-тріщинними водами кристалічного фундаменту.

За хімічним складом ґрунтові води сульфатні зі змішаним катіонним складом. Їх якість оцінюється як дуже погана; за більшістю показників соляного складу ці води не придатні для питних цілей. Підземні води продуктивного на уран горизонту також природно збагачені хімічними речовинами вище рівнів, що нормуються Держстандартом України «Води питні». Вміст в них природних радіонуклідів такий: уран – від $2 \cdot 10^{-5}$ до $2,7 \cdot 10^{-5}$; радій – від $3,2 \cdot 10^{-12}$ до

$1,6 \cdot 10^{-10}$ г/дм³.

Гідродинамічні умови родовища формуються живленням ґрунтових вод на вододільних ділянках і стоком ґрунтових вод від вододільного плато, на якому знаходиться Девладівське родовище (між річками Саксагань і Кам'янка), з гідравлічним ухилом 0,008 і 0,02 відповідно у напрямку річок Саксагань та Кам'янка.

Уранова руда – це переважно вуглисто-глинисті піски, аналогічні за складом вмісним породам. Рідше зруденіння зустрічається у вуглистих глинах і бурому вугіллі, інколи у каолінах та безвугільних пісках і глинах. Основна маса урану знаходиться у сорбованій формі. Радіоактивні мінерали в руді представлені оксидами й титанатами урану (черні й кофініт), а також радієвими мінералами (уран-радієвий лейкоксен – псевдоморфози по ільменіту, радіобарит, радіоактивний пірит, що містить радій і радіоактивним озокеритом). Кількість цих мінералів є незначною, максимум – 0,2-0,4 % важкої фракції. Вміст урану в лейкоксені від 0,37 до 0,6 %, вміст радію – в середньому $3,8 \cdot 10^{-8}$ г/т породи. Уран-радієвий лейкоксен цих родовищ відрізняється від уран-титанових мінералів ендегенних родовищ відсутністю рідкісних земель, танталу і ніобію. У радіобариті (високорадіоактивному) уран і торій відсутні.

Тонкі аналітичні дослідження [5] показали, що оксиди урану та кофініт утворюють скупчення розміром у соті долі мм у цементі пісковиків (раніше відносились до сорбції), на поверхні кварцу, на поверхні і всередині вуглистих решток рослин, навкруги уламкових зерен та виділень дисульфідів заліза, на зернах ільменіту. Спектральний аналіз фракції з ураном більше 1 % показав наявність цинку і кадмію у кількості $\sim 0,01$ %, а також золота 10 г/т. Треба зазначити, що лишилися недостатньо вивченими південне відгалуження Терновсько-Девладівської палеодолини та західна її притока, де дві свердловини розкрили зруденіння із вмістом урану $\sim 0,01$ %.

Саксагансько-Сурський рудний район об'єднує палеодепресії північного схилу УЩ, але лише їх верхів'я, що виповнені вугленосними відкладами річкового фаціального комплексу. Основна частина депресій виповнена несприятливими для рудоутворення відкладами лагунно-лиманних фацій.

На території району відкриті Новогур'ївське, Хутірське, Криничанське, Оленівське (останні два в одній депресії), Сурське, Червоноярське, Петромихайлівське й Первозванівське родовища. Останні два також поруч одне з одним у верхів'ях Синельниківської депресії в межах Девладівського розлому.

Всі ці родовища і рудовиявлення розташовані навкруги неотектонічних склепіневих підняття у фундаменті УЩ. Це Криничанський, Кудашівський і Демурінський т. зв. «купола»,

кислі породи яких містять в середньому $4,5 \cdot 10^{-4}$, $3,5 \cdot 10^{-4}$ і $2,5 \cdot 10^{-4}$ % урану, відповідно.

Уранове зруденіння у більшості випадків контролюється ґрунтовою окислювальною зональністю, внаслідок чого концентрації урану розміщуються на всій площі крупних палеодолин. Але наявна також ґрунтово-пластова окислювальна зональність завдяки тому, що все уранове зруденіння району розповсюджено до абсолютної позначки +50 м, тобто до урізу води у р. Дніпро. Це свідчить про формування уранових рудних покладів потоком ґрунтових вод, в якому формуються місцеві напори, що створюють умови для формування відносно коротких смуг пластово окислених порід. В результаті формуються рудні поклади у формі ролів з більш високою концентрацією урану.

В цілому для родовищ цього рудного району характерні рудні поклади, які складаються із двох-чотирьох паралельних рудних тіл малої потужності, рідше – невеликі рудні роли. В плані поклади мають форму стрічок із звивистими контурами. Зруденіння тяжіє до піщаних горизонтів, насичених вуглистою органікою.

Новогур'ївське родовище відкрите у 1965 році в 30 км на південний схід від м. Жовті Води. Приурочене до піщано-вуглисто-глинистих відкладів бучацького ярусу середнього еоцену, що заповнюють два відроги верхів'я Новогур'ївської депресії, в цілому близької до меридіонального простягання. Зруденіння знаходиться як у річковому морфологічному типі відкладів, так і в корі вивітрювання.

Родовище складається з двох рудних покладів – Основного і Широколанівського, відстань між ними 5 км. Окрім цих покладів є 8 дрібних лінз. Основний поклад вміщує 64,5 % запасів, Широколанівський – 26,5 %. Безпосереднім продовженням Основного покладу на південь є Кудашівське рудовиявлення, приурочене до контакту окисленої лімонітизованої каолінітової зони кори вивітрювання з породами монтморилоніт-гідрослюдистої зони, збагаченої сульфідами заліза.

Уранове зруденіння відоме в усіх літологічних типах порід – глинах, пісковиках, бурому вугіллі. Основна кількість урану в рудах знаходиться у вигляді сорбції на глинистих мінералах і вуглистій речовині, а також – черні. Встановлені (як акцесорії) уранініт, кофініт, студтит.

Для родовища характерний переважно ґрунтово-пластовий тип окислювальної зональності за наявності неповного окислення пісків на виклинюванні зони ґрунтово-пластового окислення. Завдяки цьому у пісках зони окислення зберігається невелика кількість сульфідного заліза (7-13% від загальної кіл-ті заліза) і вміст урану збільшується до $7,5 \cdot 10^{-4}$ %.

Вміст урану у зоні зруденіння під зоною ґрунтово-пластового окислення в рудних чорних пісковиках – $73,0 \cdot 10^{-4}$ %, в чорних вуглистих глинах – $206,0 \cdot 10^{-4}$ %. У зоні зруденіння

на виклинюванні зони ґрунтового-пластового окислення вміст урану в темно-сірих та чорних пісках і пісковиках – $355,5 \cdot 10^{-4}\%$, в глинах каолінових темно-сірих – $74,0 \cdot 10^{-4}\%$. На виклинюванні пластової зони окислення у внутрішній частині зони встановлені високі концентрації ренію, мінеральною формою якого є ізоморфна домішка в піритах, тонкодисперсні дісульфіди.

Лабораторними і натурними дослідженнями, проведеними КП «Кіровгеологія», доведена принципова можливість ПВ урану з руд Новогур'ївського родовища.

Хутірське родовище розташоване на схід від Новогур'ївського. Рудні тіла контролюються епігенетично окисленими породами. Досліджені два морфологічних типи рудних тіл. Перший з них – це плащеподібний рудний поклад, розміщений безпосередньо під зоною ґрунтового окислення по всьому верхів'ю палеодолини. Протяжність рудного покладу складає декілька кілометрів. Другий морфологічний тип зруденіння представлений ролами, що розміщуються на вклинюванні коротких смуг окислених лімонізованих порід. Ці смуги відокремлюються від зони ґрунтового окислення, тому Хутірське родовище відноситься до прибортового морфологічного типу зруденіння. Протяжність смуг окислених порід складає 100-500 м. Ширина рудних тіл, які в цілому утворюють протяжний стрічкоподібний поклад, співставна з цими розмірами. Потужність рудних тіл в крилах ролів досягає 2,5 м, в головних частинах – 6 м. Вміст урану в рудних тілах, що контролюються короткими смугами ґрунтового-пластового окислення, майже не відрізняється від вмісту у покладах під зоною ґрунтового окислення і складає $(151,0-176,8) \cdot 10^{-4} \%$ у рудних чорних пісках і пісковиках та $(108,0-133,0) \cdot 10^{-4} \%$ у рудних чорних глинах.

Супутники уранового зруденіння

Уранове зруденіння супроводжується інтенсивною сульфідизацією різних літолого-фаціальних типів вугленосних відкладів. Так, потужність прошарків сульфідизованих порід в межах Братського рудного поля змінюється від 0,1 до 3-5 м, вміст сульфідів в них варіює від 3-5 до 30-70%. Сульфіді утворюють укралення, порошковаті нальоти, тонкі прожилки, стягнення і жовна в глинисто-вуглистіх різновидах порід. Іноді вони служать цементом в пісковиках. Приблизна послідовність виділення: марказит – бравоїт, іордизит, сфалерит – пірит – мельниковіт.

Зони сульфідизації та уранового зруденіння характеризуються аномальним вмістом ряду металів – селену, молібдену (0,05 %), ренію, талію (до 0,035), ванадію (0,01-0,02 %), свинцю (до 0,03 %), міді (0,03-0,1 %), цинку (до 0,3 %), кобальту (до 0,03 %), нікелю (0,03-0,10 %), титану (до 1 %), деяких рідкісноземельних елементів (Y, Yb, Ce, La). Зазвичай зони

аномальних концентрацій цих металів розміщені у вуглистих породах біля області вклинювання зони пластового окислення. Переважна частина рудних елементів не утворює своїх мінералів, а входить в сульфіди заліза або сорбована глинистою речовиною.

На Володимирському родовищі встановлено вміст ренію від 0,11 до 4,29 г/т на межі епігенетично окислених і сіро-кольорових вугленосних порід еоцену. Тут же спостерігається підвищений вміст молібдену (20-30 г/т), лантану і ітрію (10-15 г/т), германію (4-8 г/т). На Новогур'ївському родовищі також встановлені високі концентрації ренію на виклинюванні пластової зони окислення; при цьому реній локалізується у внутрішній частині зони, а молібден – в зовнішній, тобто відбувається їх розділення. На Сафонівському родовищі високий вміст селену корелюється із вмістом урану.

Реній взагалі є характерним супутником урану в тих родовищах, де концентрація урану відбувалася при безпосередній участі або непрямому впливі органічних речовин рослинного походження. Це пояснюється як здатністю рослин накопичувати реній за життя, так і відновленням і накопиченням його викопними рослинними залишками з підземних вод. Мінеральна форма ренію – ізоморфна домішка в піритах, тонкодисперсні дісульфіди.

Цінні метали-супутники уранового зруденіння можуть попутно видобуватися при здобичі урану методом ПВ. Фахівцями ВНДІ хімічної технології [8] розроблена методика видобутку скандію і рідкоземельних елементів з продуктивних розчинів ПВ. Ними встановлено, що динаміка вилучення урану, скандію і рідкісних земель ідентична і що при вилученні урану з руд в кількості 72-74% вилучення Sc і TR складає 12-14%. При цьому в процесі сірчаноокислотного вилуговування відбувається зміна відносного вмісту індивідуальних рідкоземельних елементів по відношенню до вихідних у руді.

Висновки

Дослідження закономірностей розміщення та формування уранових родовищ в осадовому чохлаі УЩ дозволили встановити пошукові критерії та надати прогноз пошуків нових гідрогенних родовищ урану інфільтраційного класу.

Пошукові критерії полягають в наступному:

- наявність палеодепресій у фундаменті, заповнених породами вугленосної формації палеогену певного літолого-фаціального комплексу;
- наявність водотривких відкладень, перекриваючих вугленосну формацію;
- розміщення вугленосних відкладів вище рівня регіональних дрен;
- наявність ознак розвитку зон ґрунтового та пластового окислення в породах вугленосної формації;

- підвищена ураноносність порід вугленосної формації та порід фундаменту в області живлення пластових вод;
- аномальні концентрації урану в ґрунтових і пластових водах осадового чохла, а також у тріщинних водах фундаменту;
- наявність радіогідроаномалій окремих елементів та комплексних різної контрастності, що містять уран, радон, радій, гелій;
- прояви неотектонічних рухів як у породах фундаменту, так і осадового чохла, що забезпечує енергійну гідродинаміку у сфері водообміну та інтенсивність ерозійних процесів.

Перспективи України відносно гідрогенного інфільтраційного уранового зруденіння окислювальної зональності в цілому визначилися. Родовища, розміщені на вододільній частині УЩ у вуглистій формації бучацької світи палеогену, складають основні ресурси урану в осадовому чохлі, видобуток якого можливий методом ПВ. Розвідувальні роботи різної детальності проведені на чотирьох родовищах: Сафонівському, Новогур'ївському, Сурському та Садовому. На них затверджені запаси коло 8 тис. т урану.

В межах визначеної перспективної території дрібномасштабними роботами КП «Кіровгеологія» в центрі та на сході Дніпровського буровугільного басейну визначено 12 ділянок, перспективних на виявлення родовищ і окремих покладів урану. На кожній з цих ділянок може бути відкрито 1-3 родовища урану. Крім того, у північній і західній частинах басейну також можливе виявлення 6-7 нових родовищ гідрогенного інфільтраційного типу.

Це, перш за все, Терновсько-Девладівська, Троїцько-Сафонівська, Ново-Володимирівська, Знаменська і Ново-Пражська палеодолини, верхів'я Олександрійської палеодолини, не дорозвідані відгалуження палеодолин, що містять відомі родовища.

Залишається також ще декілька відносно мало вивчених територій, де можливе виявлення ураноносних зон пластового окислення. Один з таких районів розташований на південному схилі УЩ (Вісунський горст) у вугленосних відкладах ранньої крейди, де гідрогеологічні умови формування епігенетичної зональності наближаються до умов артезіанського схилу. Крім того, для палеодолин, відкритих на південь, певну роль грало переміщення вододілу (області живлення) в пліоцені-четвертинному періоді з півдня на північ на 30-40 км. При цьому до області водозбору залучалися все нові ділянки кори вивітрювання з розсіяною урановою мінералізацією, збільшувався напірний градієнт водоносного горизонту, що могло сприяти формуванню пластової окислювальної зональності і пов'язаного з нею уранового зруденіння.

У східній частині Дніпровського басейну, де основною дренаю ґрунтових вод

служить р. Дніпро, родовища формувалися відступаючи від долини у міру її поглиблення у зв'язку з неотектонічною активізацією УЩ. Тому поблизу долини можуть розташовуватися більш давні (куяльницького віку) уранові родовища пластово-інфільтраційного типу [2].

До недостатньо вивчених перспективних територій може бути віднесена також Конксько-Ялинська западина, де буровими роботами встановлені ознаки зон пластового окислення у відкладах крейди і палеогену. Тут можливе виявлення рудоконтролюючої пластової окислювальної зональності поблизу відносно високо піднятих областей гідрогеологічного живлення (Донецького кряжу і Приазовського масиву) та могли зберегтися рудні поклади на глибині 100-120 м.

Таким чином, з метою збільшення запасів екзогенних епігенетичних родовищ урану, придатних для ПВ, необхідні прогнозно-металогенічні дослідження і пошуки бурінням в межах перерахованих вище територій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шевченко О.Е. Рудообразование ранних стадий литогенеза. – К.: Наук. думка, 1987. – 144 с.
2. Перспективи розвитку уранової сировинної бази ядерної енергетики України / Відп. ред. Г.В. Лисиченко, В.Г. Верховцев. – К.: НВП «Вид-во «Наукова думка» НАН України», 2014. – 355 с.
3. Металлогения фанерозоя платформенной части Украины / [Гойжевский А.А., Скаржинский В.И., Шумлянский В.А., Суцук Е.Г. и др.] – К.: Наук. думка, 1984. – 202 с.
4. Калашиник Г.А. Геолого-структурные особенности экзогенно-инфильтрационных месторождений урана в Ингуло-Ингулецком рудном районе Украинского щита // Наук. вісник НТУ. – 2013. – № 3. – С. 11-18.
5. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. – К.: Наук. думка, 1995. – 396 с.
6. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я.Н. Белевцев. – К.: Изд-во АН УССР, 1968. – 763 с.
7. Моніторинг природного середовища після добування урану способом підземного вилуговування / В. Шумлянський, М. Макаренко В. Синчук та ін. – Київ: ЛОГОС, 2007. – 212 с.
8. Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Том 1. Уран. – Москва: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 408 с.

REFERENCES

1. O. Shevchenko. Rudoobrazovanie rannih stadij litogeneza [Ore formation of the early stages of lithogenesis]. – K.: Nauk. dumka, 1987. – 144 s [in Russian].

2. Perspektivi rozvitku uranovoї sirovinnoї bazi yadernoi energetiki Ukraїni [Prospects for development of uranium raw material base of nuclear energy of Ukraine] / Vidp. red. G. Lisichenko, V. Verhovcev. – K.: NVP «Vid-vo «Naukova dumka» NAN Ukraїni», 2014. – 355 s [in Ukrainian].
3. A. Goyzhevsky, V. Skarzhinskiy, V. Shumlyansky, E. Sushchuk i dr. Metallogeniya fanerozoya platformennoj chasti Ukrainy [Metallogeny of the Phanerozoic of the platform part of Ukraine] / – K.: Nauk. dumka, 1984. – 202 s [in Russian].
4. G. Kalashnik. Geologo-strukturnye osobennosti ehkzogenno-infil'tracionnyh mestorozhdenij urana v Ingulo-Inguleckom rudnom rajone Ukrainskogo shchita [Geological and structural features of exogenous-infiltration uranium deposits in Ingulo-Ingulets ore region of the Ukrainian shield] // Nauk. visnik NTU. – 2013. – № 3. – S. 11-18 [in Russian].
5. Geneticheskie tipy i zakonomernosti razmeshcheniya uranovyh mestorozhdenij Ukrainy [Genetic types and regularities in the location of uranium deposits in Ukraine]. – K.: Nauk. dumka, 1995. – 396 s [in Russian].
6. Zakonomernosti obrazovaniya i razmeshcheniya uranovyh mestorozhdenij Ukrainy [Regularities in the formation and location of uranium deposits in Ukraine] / Otv. red. Ya. Belevcev. – K.: Izd-vo AN USSR, 1968. – 763 s [in Russian].
7. Monitoring prirodnoho seredovishcha pislya dobuyannya uranu sposobom pidzemnogo vilugovuvannya [Monitoring of the natural environment after extraction of uranium by the method of underground leaching] / V. Shumlyans'kij, M. Makarenko V. Sinchuk ta in. – Kiїв: LOGOS, 2007. – 212 s. [in Ukrainian].
8. Podzemnoe i kuchnoe vyshchelachivanie urana, zolota i drugih metallov [Underground and heap leaching of uranium, gold and other metals]. Tom 1. Uran. – Moskva: Izdatel'skij dom «Ruda i metally», 2005. – 408 s [in Russian].

МЕТАЛЛОГЕНИЯ УРАНОВОРУДНЫХ РАЙОНОВ В ОСАДОЧНОМ ЧЕХЛЕ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Сущук Е.Г., Верховцев В.Г.

Сущук Е.Г., канд. геол.-мин. н., вед. н. с. ДУ ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Mamas @ i. ua
 Верховцев В.Г. докт. геол. н., зав. отделом ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Verkhovtsev@ukr.net.

Металлогения урановорудных районов в осадочном чехле Украинского щита (УЩ) определяется такими факторами как история формирования и строение осадочного чехла, структурно-тектонические и гидрогеологические условия образования гидрогенных урановых месторождений, литологические и минералогические особенности отдельных месторождений, возможности добычи, прогноз наращивания запасов. Мезо-кайнозойский осадочный чехол УЩ сформирован в течение

юрського, мелового, палеогенового, неогенового і плиоцен-четвертичного тектоно-седиментационних циклів. Континентальна углисто-терригенна формація бучакського віку середнього еоцену, сформована на протязі палеогенового тектоно-седиментационного циклу, містить водородні інфільтраційні промислові родовища урану, утворення яких пов'язано з окислювально-відновлювальними процесами в підземних водах. Геолого-структурні умови формування уранових родовищ визначаються тектонічним режимом УЩ, в тому числі численними неотектонічними рухами як в породах фундаменту, так і в породах осадового чехла. Гідрогеологічні умови рудоутворення визначаються характером області живлення водоносних горизонтів осадового чехла, їх зв'язком з тріщинними водами фундаменту, наявністю сучасної гідрогеохімічної зональності в підземних водах і закономірностями переміщення потоків ґрунтових і пластових вод. Процеси формування уранових концентрацій продовжуються і в наші дні. Металлогенічна урановорудна область в Дніпровському бурогольному басейні центральної частини УЩ складається з трьох рудних районів – Южно-Бугського, Інгуло-Інгулецького і Саксагансько-Сурського. Відокремлені уранові родовища відрізняються характерними особливостями. Уранове рудення супроводжується підвищеними концентраціями Re, Se, Sc, TR, придатними для попутного извлечения. Изложена общая генетическая схема водородного рудообразования. Сформулированы поисковые критерии, дан прогноз поисков и наращивания урановорудного потенциала.

Ключевые слова: уран, Український щит, металлогенічні епохи, осадовий чехол, водородні родовища, фактори рудонакоплення.

METALLOGENY OF URANIUM-ORE REGIONS IN SEDIMENTARY COVER OF UKRAINIAN SHIELD

K. Suschuk, V. Verkhovsev

K. Suschuk Candidate of geological-mineralogical sciences, Senior Research Fellow, Leading Researcher State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», Mamas @ i. ua.

V. Verkhovsev Doctor of Geology, Senior Research Fellow, Head of department State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», Verkhovtsev@ukr.net.

The metallogeny of uranium ore regions in the sedimentary cover of the Ukrainian Shield (USh) is determined by factors such as the history of the formation and structure of the sedimentary cover, structural and tectonic and hydrogeological conditions for the formation of hydrogenated uranium deposits, lithological and mineralogical peculiarities of individual deposits, extraction capabilities, and growth forecast of reserves. Meso-Cenozoic sedimentary cover of the USh is formed during the Jurassic, Cretaceous, Paleogene, Neogene and Pliocene-Quaternary tectonic sedimentation cycles. Continental coal-terrigenous formation of the Buchach age of the middle Eocene, formed during the Paleogene tectonic sedimentation cycle, contains hydrogenated infiltration industrial deposits of uranium. The geological and structural features of the formation of uranium deposits were determined by the tectonic regime of the USh. The hydrogeological conditions of ore formation are determined by the nature of the supply area of the aquifers of the sedimentary cover, the presence of modern hydrogeochemical zoning in the underground waters and the laws of the movement of the flows of soil and reservoir groundwater. The metallogenic uranium field in the sedimentary cover of the USh consists of three ore districts - South-Bug, Ingulo-Inguletsky, Saksahansko-Sursky. Separate uranium deposits are characterized by specific features. The uranium mineralization is accompanied by concentrations of Re, Se, Sc, TR, suitable for concomitant extraction. The general genetic scheme of hydrogenogenic ore formation is described. The search criteria and the forecast of uranium mining potential search and development are formulated.

Keywords: uranium, Ukrainian shield, metallogenic erosion, sedimentary cover, hydrogen deposits, mineral accumulation factors.

УДК 553.2: 553. 411: 553. 495

ВИМОГИ ДО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ІЗОТОПНО-ГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ (НА ПРИКЛАДІ РОДОВИЩ УРАНУ ТА ЗОЛОТА УКРАЇНИ)

**Фомін Ю.О., Верховцев В.Г., Деміхов Ю.М., Кравчук З.М., Борисова Н.М.,
Студзінська А.О.**

Фомін Ю.О. канд. геол.-мін. н., пров. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», yaf1941@gmail.com
Верховцев В.Г. докт. геол. н., зав. відділу ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Verkhovtsev@ukr.net.
Деміхов Ю.М. канд. геол.-мін. н., зав. лаб. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», y_demikhov@ukr.net.
Кравчук З.М. пров. інж. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», IGNS_Kravchuk@nas.gov.ua.
Борисова Н.М. пров. інж. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», IGNS_Borysova@nas.gov.ua.
Студзінська А.О. м. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», anna.studz88@ukr.net.

На основі багаторічного особистого досвіду ізотопного вивчення ранньодокембрійських родовищ урану та золота Українського щита розглянуто низку методичних питань стосовно теорії рудоутворення, а саме: вибір об'єктів і методи їх опробування, обробка проб, інтерпретація отриманих результатів. Наведено вимоги до геологічного матеріалу для комплексних ізотопних досліджень генетичного напрямку, а також методи визначення ізотопного складу сірки сульфідів та сульфатів, валового вуглецю порід з аналізом у разі необхідності карбонатної і органічної (+ графіт) складових, вуглецю і кисню карбонатів, кисню оксидів без кремнієвої основи, а також кварцу та силікатів, водню і кисню гідроксилвміщуючих мінералів, водню, кисню і вуглецю флюїдних включень в мінералах. Підкреслюється необхідність попереднього системного вивчення вибраних об'єктів для розробки надійної геологічної основи і приділення особливої уваги до речовинного складу руд з виділенням і систематикою мінеральних сполук.

Ключові слова: ізотопна геохімія, теорія рудоутворення, родовища урану і золота, методи визначення ізотопного складу, речовинний склад руд.

Вступ

Ізотопно-геохімічні дослідження набувають усе більшого поширення при вивченні геологічних об'єктів. Тому вважаємо корисним, навіть необхідним, познайомити геологічне товариство з нашим досвідом щодо вимог до даних, які маємо використовувати для таких робіт, тому що тільки якісно відібраний геологічний матеріал може гарантувати отримання об'єктивних генетичних висновків. Досвід, покладений в основу статті, головним чином стосується родовищ урану та золота відповідно альбітитової (уран) і суттєво кварцової малосульфідної з телуридами (золото) формацій, які проявлені в Інгульському мегаблоці, а також золоторудних родовищ зеленокам'яних структур Середньопридніпровського мегаблоку Українського щита (УЩ), що не виключає можливості розповсюдження цього досвіду на інші об'єкти.

У статті вивчено питання, присвячені ізотопно-геохімічному вивченню задач теорії рудоутворення, а саме: вибір об'єктів і методи їх опробування, обробка проб, інтерпретація

отриманих результатів. Комплекс ізотопних досліджень генетичного напрямку включає методи визначення ізотопного складу сірки сульфідів та сульфатів, валового вуглецю порід з аналізом, в разі необхідності, карбонатної і органічної (+ графіт) складових, вуглецю і кисню карбонатів, кисню оксидів безкремнієвої основи, а також кварцу та силікатів, водню і кисню гідроксилвміщуючих мінералів, водню, кисню і вуглецю флюїдних включень в мінералах.

Вибір об'єктів і методи їх опробування

У плані загального підходу найважливішою можна назвати рекомендацію постановки ізотопно-геохімічного вивчення конкретних рудних родовищ методом модельних розрізів. На відміну від епізодичного опробування, навіть із максимально можливим охопленням різновидів вміщуючих порід і руд, зосередження опробування у межах модельних (опорних) розрізів дає можливість повніше і точніше характеризувати рудоутворюючі процеси з відображенням можливої латеральної та вертикальної зональності їх проявлення.

Для уранових родовищ альбітитої формації навіть відносно невеликі об'єми ізотопних досліджень, що сконцентровані на окремих перетинах уранових тектоно-метасоматичних зон (ТМЗ), дозволяють отримати представницький матеріал для вирішення перерахованих вище задач. Однак можливість вибору представницького розрізу у значній мірі залежить від уже проведених на об'єкті пошуково-оцінювальних чи розвідувальних робіт. Тобто дослідник практично завжди має зробити вибір із вже пройдених розрізів, хоча навіть такий вибір потребує від нього значного досвіду і уваги під час вивчення виробничої документації, включаючи графічну.

Для прикладу розглянемо **Северинівське родовище** у складі регіональної **Кіровоградської ТМЗ**, де вибір модельного розрізу (профіль 103 в центральній частині об'єкту), як ми вважаємо, зроблено вдало. Відповідно до класифікації родовищ урану (з точки зору їх розвідки [1]), це родовище як типового представника ураноносних альбітитів можна віднести до типу 3-Б родовищ із складною переривчастою побудовою, які пов'язані з мінералізованими зонами дроблення. В будові таких родовищ виділяється чотири дискретних структурних рівня:

1. Продуктивні зони. У даному конкретному випадку це Северинівська ТМЗ, яка включає серію кулісовидних тектонічних порушень (мілонітів, катаклазитів, брекчій) лежачого боку Кіровоградського розлому зеленосланцевої фації метаморфізму, тобто проявлених діафторезом, а також контролюючих положення накладених ореолів натрієво-карбонатних метасоматитів (альбітитів). Альбітити, у свою чергу, повсюдно зазнали локальної внутрішньо-

альбітитої (передрудної) активізації. **Северинівська продуктивна зона** була вивчена на всіх перерізах.

2. Продуктивні поклади. Рудні поклади локалізовані у двох складних за будовою субпаралельних зонах підпорядкованого масштабу, витриманих за простяганням та падінням, і проявлених мілонітовими швами і об'ємним катаклизом. Обидві зони складені альбітизованими породами і альбітитами переважно гематит-карбонат-хлоритового з рибекітом і залізистим біотитом складу з промисловою урановою мінералізацією. Для детального вивчення обрано східну з них (**рудна зона № 3**), яка в межах розрізу фактично відокремлює рудний блок лежачого боку від безрудного блоку висячого боку розлому і яку також підсічено на всіх рівнях дослідження.

3. Морфологічно відокремлені ділянки продуктивних покладів. У межах третьої зони привертає увагу найбільш вивчений **рудний поклад 3-Б**, який контролює саме багаті руди в ділянках інтенсивного сумісного прояву хлоритової з рибекітом і Fe-біотит – анкерит – гематитової асоціацій. Переважно з останньою пов'язана прожилково-вкраплена уранова мінералізація (бранерит, уранініт, настуран, кофініт). Важливе значення також має відмічений у документації підприємства факт присутності карбонатів, сульфідів, гематиту. Цей поклад (або структури, що контролюють його) також простежено на всіх рівнях, включаючи приповерхневі та глибинні.

4. Локальні технологічно однорідні уранові відокремлення. Такі ділянки визначено на основі опробування, тобто це **рудні ділянки**, які мають промислове значення і характерні для рудних рівнів.

У межах вибраного представницького розрізу, з урахуванням показаної вище ієрархії структурних елементів руд, намічаються (і аналізуються) перетини продуктивної зони, у яких планується безпосереднє вивчення і опробування рудовмісних порід і руд. Оптимальний варіант передбачає можливість проведення такого вивчення у різних частинах повнопроявленої зони (по вертикалі), а саме: у надрудних, рудних, підрудних та корневих.

Важливо підкреслити, що якість ізотопно-геохімічних досліджень є пропорційною надійності геологічної основи. Опробування має проводитися геологічним методом (аж ніяк не механічним) і супроводжуватись детальною документацією з відображенням усіх проявлених процесів і їх речовинного вираження.

Системне вивчення родовищ уранорудних альбітитів вимагає врахування проявів наступних речовинних комплексів (від ранніх до пізніх):

1. Едукт, який включає метаморфогенну тріаду: гнейси чечеліївського літолого-

стратиграфічного рівня, мігматити і гранітну лейкосому, а також гранітоїди більш значних масивів.

2. Кварц-мікроклінові метасоматити і мікроклініти, розвинуті повсюдно по породам едукту.

3. Діафторовані породи і діафторити з широко розвинутою кальцит-піритовою мінералізацією, проявлені у тектонічних зонах зеленосланцевої фації метаморфізму по породах едукту, а також мікроклінітам. Особливу увагу треба звертати на гнізда та вкрапленість сульфідів, в асоціації з якими може зустрічатись самородне золото.

4. Натрієво-карбонатні метасоматити (альбітити) різноманітного складу і різного ступеню інтенсивності процесу, які в основному наслідують зони діафторезу, але нерідко виходять за їх межі. При невисокій інтенсивності процесу і наявності мікроклінової основи утворюються так звані «сієнітоподібні» породи кварц-мікроклін-альбітового складу. Серед безпосередньо альбітитів можна виділити два типи: альбіт-хлорит-епідотовий (у діафторитах) і альбіт-егирин-рибекітовий (за відсутності або слабкому прояві діафторезу).

5. Урановорудні альбітити, які проявлені локально і у часі відокремлені від самих альбітитів активізацією локальних крихких деформацій. Для таких альбітитів (руд) характерні тонкозерновий і лейстовидний альбіт, залізистий біотит (або флогопіт), анкерит, гематит, а також мінерали урану – бранерит, уранініт.

6. Післярудна (жильна) фація, яка включає кварц, кальцит, хлорит, гідрослюду, пірит.

7. Дайки діабазових і пікритових порфіритів. Деякі з них зазнали альбітизації, але є й післяальбітитові (відносно «молоді»); ті й другі несуть прояви кварц-кальцитового складу.

Метасоматична зональність хоча і визначається співвідношенням у просторі вказаних речовинних комплексів і мінеральних асоціацій, але далеко не завжди є чіткою. Для її виявлення і вивчення краще за все поєднувати макроспостереження з відбором геологічних переходів для наступних аналітичних робіт і досліджень на мікрорівні. При цьому важливим є системне планування майбутніх досліджень, у тому числі мінералого-геохімічних (не тільки ізотопних) із відповідним відбором речовинного матеріалу.

Кожна проба повинна мати конкретне призначення, бути кількісно достатньою і якісно враховувати усі можливі складові тієї чи іншої геологічної ситуації. Цілком припустимо і навіть доцільно включати до складу проби декілька зразків, які відображають різні складові даного геологічного вузла, наприклад, структурну або речовинну неоднорідність, локальний перехід, підвищену концентрацію мінералів, що досліджуються (кварцу, польових шпатів, темнокольорових силікатів, графіту, карбонатів, сульфідів, гематиту, мінералів урану тощо) або

взаємовідношення мінералів різних генерацій.

Проби мають супроводжуватись шліфами (одним чи декількома), аншліфами (за наявності рудних мінералів) та пластинами для проведення (у разі необхідності) термобарогеохімічних досліджень, а також виділеними у полі монофракціями мінералів або, як мінімум, матеріалом для їх виділення. Останнє є особливо важливим для ізотопних досліджень S сульфідів та сульфатів, O і C карбонатів, C графіту, O кварцу, силікатів, магнетиту, гематиту, уранініту, H, O, C компонентів флюїдних включень в мінералах (див. нижче).

Аналітичні роботи, поряд з прийнятими для таких родовищ кількісними визначеннями U, Th, Pb, загальним спектральним аналізом, вмістом CaO, Na₂O, K₂O, ізотопією Pb, потребують використання спеціальних методів. А саме: повний силікатний аналіз принципів геолого-петрографічних переходів, обов'язково з роздільним визначенням вмісту оксидів заліза різної валентності (Fe³⁺ і Fe²⁺), кількісне визначення сірки за формами (сульфідною і сульфатною), геохімічне і, за необхідності, фізичне вивчення монофракцій мінералів і т. ін. В цілому використання аналітичного апарату визначається поставленими задачами.

Обробка проб

Враховуючи цільове призначення ізотопних досліджень, основане на достатньо тонких зіставленнях, особливу увагу слід приділяти ретельності підбору матеріалу і ступеню його чистоти.

При дослідженнях рудних утворень (родовищ твердих корисних копалин) авторами використовуються наведені нижче види ізотопних аналізів (оптимальний варіант).

1. Ізотопний склад сірки сульфідів та сульфатів.
2. Ізотопний склад валового вуглецю порід, а також фазовий аналіз вуглецю із визначенням його ізотопного складу для карбонатної і органічної (+ графіт) складових.
3. Ізотопний склад вуглецю і кисню карбонатів.
4. Ізотопний склад кисню оксидів без кремнієвої основи (магнетиту, ільменіту, гематиту, уранініту).
5. Ізотопний склад кисню кварцу і силікатів.
6. Ізотопний склад водню і кисню гідроксилвміщуючих мінералів.
7. Ізотопний склад водню, кисню і вуглецю флюїдних включень у мінералах.

Нижче наведено вимоги до матеріалу при проведенні ізотопних аналізів, а також методи підготовки матеріалу до аналізів у залежності від характеристики самого матеріалу (мінерал, порода) і виду аналізу.

1. Ізотопний склад сірки сульфідів та сульфатів. Сірка входить до складу гірських

порід і руд у вигляді сульфідів, сульфатів, самородної сірки, сірки органічної речовини, а також газової складової флюїдних включень, головним чином H_2S . Основною, а часто і єдиною доступною для виділення, формою сірки в рудах урану і золота формацій, які ми зараз досліджуємо, є сульфід. У родовищах уранових альбітитів це здебільшого пірит, іноді з незначною домішкою піротину, халькопіриту, сфалериту і галеніту. У золото-кварцових (малосульфідних) та інших золотоносних рудах сульфід представлений піритом, піротином, арсенопіритом із домішками халькопіриту, сфалериту, галеніту, пентландиту.

Як правило, для визначення ізотопного складу сірки ураноносних альбітитів використовується тільки пірит, який при ретельному вивченні кам'яного матеріалу можна знайти і виділити у всіх речовинних комплексах. Пірит в породах едукту (зазвичай в асоціації з піротином) спостерігається у блоках гнейсів. Найбільше збагачення піритом спостерігається в діафторитах. Тут він у парагенетичній асоціації з хлоритом (пеніном) складає тонку вкрапленість, рідше – значні за розміром кристали і їх зростки з помітним кількісним збільшенням в зонах катаклазу і мілонітових швах. В альбітитах розподіл піриту дуже нерівномірний, морфологічно він є більш різноманітним (вкрапленість, невеликі гнізда і прожилки), нерідко успадковує ділянки передальбітитового діафторезу і несе на собі сліди корозії. У продуктивних альбітитах (рудах) пірит утворює поодинокі гексаедричні кристалики в асоціації з Fe-біотитом. Цей мінерал також є характерним для післярудних жил, де він асоціює з кварцем, кальцитом, хлоритом.

Для ізотопних досліджень використовуються чисті монофракції піриту, що можуть бути виділені вручну за наявності в породах відносно крупних кристалів, гнізд чи прожилок, або які потребують виділення в лабораторних умовах дробленням збагачених піритом проб до 0,25 мм з наступною сепарацією у важких рідинах. Оптимальна наважка для аналізу 0,1 г (пудри), але в разі труднощів виділення матеріалу ця кількість може бути знижена до 0,05 г. Значення $\delta^{34}\text{S}$ визначаються відносно сірки троїліту у метеориті з точністю $\pm 0,2$ ‰.

Слід мати на увазі відносну рідкість крупних виділень мінералу, які зустрічаються у діафторитах. Прикладом таких виділень є зростки гексаедричних кристалів розміром до 1-1,5 см на глибоких (кореневих) горизонтах Северинівського родовища (глибина 2000 м). У цих кристалах встановлено зональне зміння ізотопного складу сірки: $\delta^{34}\text{S}$, ‰ від +5,5 у внутрішніх частинах кристалів до +8,3...+8,8 у зовнішніх зонах.

«Забруднення» монофракцій, виділених вручну, стороннім матеріалом (до 10-20 %) позначається на результатах: перевірка таких проб показала відхилення $\delta^{34}\text{S}$ на $\pm 1-1,5$ ‰. Наявність домішок інших сульфідів викликає більшу помилку в результатах; помилка тим

більша, чим більшою є різниця в співвідношенні ізоотопів сірки у сульфідах. Причому у разі піритової основи фракції домішки інших сульфідів зміщують співвідношення ізоотопів сірки на користь легкого ізоотопу ^{32}S із посиленням цього зміщення в ряду піротин – халькопірит – сфалерит – галеніт [2]. Домішок піриту у монофракції іншого сульфиду призводить до протилежного результату відповідно.

Окремо слід відмітити піротин, присутній в породах і рудах у вигляді магнітного і немагнітного (електромагнітного) різновидів. Магнітному піротину, як це відомо [3], притаманна надмірність S по відношенню до Fe, для немагнітного піротину співвідношення S і Fe наближається до стехіометричного. Порівняння ізоотопного складу сірки магнітних і немагнітних різновидів, виходячи з нашого досвіду дослідження деяких ділянок Інгульського блоку [4], демонструє близькість цих фракцій для метаморфогенних парагенезисів і суттєву відмінність цих фракцій для гідротермально-метасоматичних асоціацій: значення $\delta^{34}\text{S}$ немагнітних піротинів в 1,8-2,5 рази менше у магнітних різновидах. Виявлену закономірність ми пов'язуємо з інверсією умов мінералоутворення від відновних до окисних на післягранітаційному етапі. Тому можливість такої різниці слід враховувати.

2. Ізотопний склад валового вуглецю порід та фазовий аналіз вуглецю з визначенням його ізоотопного складу для карбонатної і органічної (+ графіт) складових. Поняття «валовий вуглець» в гірничих породах об'єднує наступні його форми [5]: С графітостої речовини з різним ступенем упорядкованості кристалічної решітки; С кахігенний, що знаходиться у стані зв'язку з воднем і гетероатомами; С карбонатної речовини; С діамантів. У породах і рудах родовищ урану і золота, які ми вивчаємо, зустрічаються перші три форми вуглецю, але головними є карбонатна і графітова. Так званий кахігенний вуглець встановлено у складі флюїдних включень у мінералах урановорудних альбітитів і золото-кварцових проявів і описано як вуглецево-водневі включення [6]. Тобто, фазовий аналіз у нашому випадку включає визначення С графіту, С карбонату і С сумарного, а також значення $\delta^{13}\text{C}$ цих складових.

Вихідним матеріалом для фазового аналізу є стерті до стану пудри породи і руди, у яких, перш за все, встановлюється загальна кількість вуглецю. Для роздільного визначення ізоотопного складу вуглецю валового і за формами (графітова, карбонатна) необхідною є мінімальна наважка 25 г при складі вуглецю у породі не менш ніж 0,5 %. У пробах із меншим складом елементу наважка відповідно збільшується; при складі $C_{\text{вал.}} < 0,08 - 0,10$ % ізоотопний склад, як правило, не визначається. Точність вимірювання значень $\delta^{13}\text{C}$ відносно стандарту PDB складає $\pm 0,2 - 0,3$ ‰.

Досвід досліджень альбітитових родовищ показав, що у вихідних гнейсах і мігматитах із концентрацією $C_{\text{вал.}}$ до 0,08-0,10 % основною формою вуглецю є графітова, тоді як в альбітитах і

уранових рудах весь вуглець пов'язаний із карбонатами (графіт відсутній). Обидві форми вуглецю можуть бути присутніми в діафоритах із середнім вмістом вуглецю 0,16 %, але і в них явно переважають карбонати. З урахуванням зазначеного для основної маси проб без втрати якості робіт можна обмежитись визначенням $\delta^{13}\text{C}_{\text{вал.}}$ із кількісним виділенням з проби всіх форм вуглецю; повне ж ізотопне вивчення слід проводити тільки для контрольних проб, що мають принципове значення.

3. Ізотопний склад вуглецю і кисню карбонатів. Карбонати – одна з важливіших складових рудних родовищ, особливо родовищ урану. Це, перш за все, пов'язано з ураніл-карбонатними комплексами, як формами переносу урану водовміщуючими флюїдами і, відповідно, обов'язковим осадженням урану у зв'язку з розпадом цих комплексів і асоціацією U з карбонатами. Різновиди карбонатів у залежності від едукту можуть бути різноманітними. Так, в родовищах альбітитової формації, де в складі едукту поряд з переважно алюмосилікатними породами серед вихідних гнейсових товщ присутні прошарки змінених мергелів [7], головна маса карбонатів представлена кальцитами, рідко – їх залізистими різновидами. Разом із тим, в урановорудних асоціаціях характерною домішкою, поряд з гематитом, залізистим біотитом і піритом, є анкерит [8].

Аналогічний склад карбонатів спостерігається і в кварц-золото-сульфідних рудах, де широко серед гнейсів розвинуті мергелясті породи, перетворені у кальцитові скарноїди; саме вони і дають початок тонкому кальцитовому жилкуванню у рудній системі. Але і тут у колорудних метасоматичних мікронах, разом із залізистим біотитом (і флогопітом), піритом, розвинутий анкерит [9]. При цьому зазвичай анкерит фіксується дослідниками просто як карбонат.

Для діагностики таких карбонатів на якісному рівні, що дозволяє вже у польових умовах легко відрізнити анкерит від кальциту (згодом і в шліфах), нами використовувався метод пофарбування. Склад фарбника, що використовувався: (1) соляна кислота (HCl – 0,15 нормальна) – 11 частин; (2) алізарин-рот (0,1 %) – 9 частин; (3) залізосинеродистий калій ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 1 %) – 2 частини. Дія: 30-45 с. Результат: кальцит забарвлюється у червонувато-рожевий колір; залізистий кальцит – у блідо-рожевий; анкерит – у синій; доломіт не забарвлюється.

Точний метод – це визначення катіонної складової карбонатів Ca, Fe, Mg, Mn. Аналіз демонструє всю різноманітність карбонатів та наявність тонких переходів між ними. Як приклад нижче наведено склад карбонатів у рудах золота Середнього Придніпров'я (табл. 1). Знання таких тонкощів не тільки саме по собі веде до поглиблення модельних побудов, але й дозволяє

точніше використовувати ізотопні дані, наприклад, для розуміння особливостей ізотопного фракціонування або при розрахунках температури рівноваги систем.

Таблиця 1. Типи карбонатів золоторудних проявів Чортомлицької і Сурської зеленокам'яних структур архею УЩ (за даними Ю.О. Фоміна).

№ за/п.	Карбонати	n	Ca	Fe	Mg	Mn
1	Сидерит	2	0,19-0,23	1,73-1,74	0,03-0,04	0,02-0,03
2	Сидероплезит	18	0,02-0,21	1,47-1,84	0,07-0,47	0,01-0,11
3	Залізистий доломіт	17	0,99-1,07	0,25-0,51	0,47-0,73	0,01-0,02
4	Залізистий доломіт у колчеданах	10	0,82-1,18	0,08-0,48	0,40-0,88	0-0,06
5	Fe доломіт-Mg анкерит	1	0,88	0,54	0,56	0,02
6	Магнісвий анкерит	3	1,00-1,01	0,59-0,67	0,31-0,40	0,01-0,02
7	Магнісвий кальцит	1	1,86	0,02	0,12	0
8	Залізистий кальцит	1	1,72	0,18	0,08	0,02
9	Кальцит	32	1,90-2,00	0-0,04	0-0,04	0-0,04

Примітка. У таблиці наведено формульні коефіцієнти, розраховані виходячи з формул $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ або $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ [3]. Щоб отримати формулу простого карбонату, наприклад, кальциту CaCO_3 , треба табличні дані зменшити удвічі. Склад карбонатних фаз визначено за допомогою мікроаналізаторів MAP-1 (ІГМР НАН України) і ICXA-733 (ЦТО НАН України), частково хімічним методом (ІГМР НАН України).

Монофракції карбонатів для вимірювання ізотопного складу вуглецю і кисню слід відбирати виключно вручну, оскільки застосування хімічних методів сепарації може призводити до викривлення значень $\delta^{13}\text{C}$ і $\delta^{18}\text{O}$. Ступінь чистоти матеріалу визначається за допомогою бінокуляру. Оскільки при ізотопних дослідженнях для виділення C і O з карбонатів використовують реактив, який не реагує з силікатами, оксидами, графітом, їх домішка у пробі не призводить до помилок у визначенні $\delta^{13}\text{C}$ і $\delta^{18}\text{O}$ карбонатів. Ретельність відбору матеріалу є важливою при вивченні різних генерацій карбонатів. Монофракції цих мінералів (або матеріал для них) краще за все виділяти в польових умовах – безпосередньо на керні чи у межах гірничої виробітки.

Оптимальна наважка мінералів (у стані пудри) складає 0,2 г, у випадку недостатньої кількості матеріалу наважку можна зменшити до 0,05 г. Точність вимірювання значень $\delta^{13}\text{C}$ та $\delta^{18}\text{O}$ відносно стандартів PDB і SMOW становить $\pm 0,2-0,3\text{‰}$ і $\pm 0,3-0,5\text{‰}$ відповідно.

4. Ізотопний склад кисню оксидів (окрім силікатів та алюмосилікатів). Це, перш за все, оксиди заліза: магнетит, ільменіт, гематит, а також (для уранових руд) уранініт та інші оксиди урану.

Названі оксиди заліза загалом мають широке розповсюдження; в докембрійських утвореннях УЩ вони зустрічаються у вигляді акцесорних мінералів як у вихідних породах, так і в різноманітних рудах. В залізистих кварцитах, які мають дуже важливе значення, в тому числі

для деяких родовищ урану (Жовторіченське) і золота (Балка Широка), оксиди заліза є головними мінералами рудоутворення. Висока інформативність ізотопно-геохімічних параметрів цих мінералів з точки зору зв'язку їх з умовами формування родовищ загально відома, в тому числі, для України [10, 11].

Для родовищ урановорудних альбітитів має сенс виділення і ізотопне дослідження кисню гематиту і оксидів урану, перш за все, уранініту продуктивних (рудних) асоціацій. Метою таких досліджень може бути не тільки використання отриманих даних для уточнення генетичних побудов (зокрема ізотопно-кисневої рівноваги), але й, можливо, одержання ізотопних реперів уранових руд конкретних родовищ. Так, наприклад, для руд Северинівського родовища значення $\delta^{18}\text{O}$ парагенетично пов'язаної тріади анкерит-уранініт-гематит складають (‰) +10,8...+2,7...+0,2.

При вивченні ізотопного складу кисню оксидів слід використовувати чисті монофракції, оскільки присутність домішок будь-яких мінералів (включаючи карбонати, сульфати або інші солі) вплине на отриманий результат. При виділенні кисню з оксидів (у вигляді CO_2), припускаються домішки кварцу чи алюмосилікатів, оскільки вони не взаємодіють з гідрохлоридом гуанідину, який використовується у цій методиці [12]. Враховуючи сказане, краще за все виділяти монофракції вручну; для магнетиту ми користуємось магнітною сепарацією, для гематиту і мінералів урану припускається сепарація в лабораторних умовах. Ступінь чистоти матеріалу контролюється за допомогою біокулярного мікроскопу. Оптимальна наважка (у вигляді пудри) 0,5 г. Точність вимірювання значень $\delta^{18}\text{O}$ відносно стандарту SMOW складає $\pm 0,2\text{--}0,3$ ‰.

Дуже корисно для генетичних побудов супроводжувати ізотопні дослідження мінералів цієї групи вивченням їх хімічного складу за допомогою мікроаналізатора (Au, халькофільні і сидерофільні елементи) [10], а також порівнювати їх (ізотопно за киснем) з іншими оксидами, наприклад, кварцем, для розрахунків ізотопної температури парагенезисів.

5. Ізотопний склад кисню кварцу і силікатів. Вказана група мінералів віднесена до окремого виду дослідження у зв'язку з методичними труднощами виділення з них кисню. Тим не менш, саме такі мінерали можуть бути ключовими при ізотопному дослідженні родовищ урану і золота. В урановорудних альбітитах найважливіша роль належить головним складовим рудовміщуючих порід і руд – польовим шпатам системи олігоклаз – мікроклін – альбіт. У золото-кварцових рудах таку ж роль відіграє кварц різних генерацій.

Детальніше: для родовищ золота і урану Інгульського мегаблоку дуже важливим є на основі сполучення мінералого-петрографічних, рентгеноструктурних та ізотопно-кисневих

досліджень простежити перехід «сухої» системи кварц-ортоклаз (гранулітова фація метаморфізму) у «водно-флюїдну» систему кварц-мікроклін (амфіболітова фація метаморфізму). Вивчення вказаного переходу дає можливість характеризувати зародження водовміщуючого флюїду у рудній системі, що саме формується [13, 14].

Для родовищ золото-кварцової формації важливим є ізотопно-геохімічне порівняння кварцу різних генерацій, який складає структурну основу і матрицю рудного поля. Мається на увазі система генерацій кварцу гранітно-пегматоїдної лейкосоми – флюїдізитів – гідротермально-метасоматичних (у тому числі рудних) зон.

Для урановорудних альбітитів об'єктом дослідження є мінерали трьох рядів. По-перше, це польові шпати ряду олігоклаз – мікроклін – альбіт (на наш погляд, найбільш представницького). По-друге, кварц у ряді породи едукту – кварц-мікроклінові метасоматити – діафорити – альбітити (реліктовий кварц) – пострудні жили. По-третє, темнокольорові алюмосилікати в системі біотит едукту – епідот і хлорит діафоритів – егірін і рибекіт альбітитів – залізистий біотит уранових руд – хлорит пострудних жил. Мінерали у цих рядах послідовно у часі метасоматично заміщують один одного, тому порівняльне ізотопно-геохімічне їх вивчення дає можливість зрозуміти зміну температурних і фізико-хімічних умов мінералоутворюючих процесів.

З урахуванням методики виділення з цих мінералів кисню для визначення $\delta^{18}\text{O}$ (шляхом фторування у формі O_2) перевагу слід надавати використанню чистих монофракцій, оскільки навіть мала домішка будь-яких інших мінеральних утворень, у тому числі і солей кремнієвої кислоти, позначиться на результаті. Матеріал слід відбирати вручну, ретельно аналізуючи його не тільки під бінокляром, але і в шліфах. Це необхідно, тому що використання ізотопного складу кисню матриці (мінералу) зазвичай супроводжується порівнянням ізотопних співвідношень Н, О, С компонентів флюїдних включень у цьому мінералі.

Для безпосереднього вимірювання $\delta^{18}\text{O}$ мінералу достатньо 0,5 г пудри; точність вимірювання відносно стандарту SMOW складає $\pm 0,3\text{--}0,5\text{‰}$.

6. Ізотопний склад водню і кисню гідроксилвміщуючих мінералів. Визначення ізотопних співвідношень водню і кисню ОН – групи у гідроксилвміщуючих мінералах має сенс при ізотопних дослідженнях води газопо-рідких включень у жильних мінералах, які супроводжуються коложильними метасоматитами з розвитком слюдистих, амфіболових, епідот-хлоритових парагенезисів, або в мінералах, що асоціюються з такими метасоматитами. Саме у таких утвореннях можна припустити (і, відповідно, врахувати) ізотопне фракціонування (О і Н) між водою мінералоутворюючого флюїду і мінеральними фазами едукту.

Подібна геолого-мінералогічна обстановка є характерною для всіх родовищ золота та урану, що нам доводилось вивчати. Так, вся геологічна історія формування урановорудних альбітитів може бути простежена на основі вивчення парагенезисів гідроксилвміщуючих мінералів, означених у попередньому пункті як 3-й ряд алюмосилікатів.

Таблиця 2. Вміст води (%) у гідроксилвміщуючих мінералах (У.А. Дір, Р.А. Хауї, Дж. Зусман [3]).

Мінерал	n	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
Сфен з різних порід	4	0,51-0,93	0,02-0,18
Рогова обманка сланців, гнейсів, гранулітів	7	0,72-2,68	0-0,13
Рогова обманка амфіболітів	7	0,69-2,07	0,12-0,20
Кумінгтоніт, грюнеріт	13	0,68-2,60	0,05-0,64
Тремоліт, актиноліт, фероактиноліт	14	0,86-2,84	0-0,56
Біотит гранітоїдів	8	1,35-3,64	0-0,64
Лепідомелан граніту, нефелінових сієнітів	3	1,84-4,32	0,67
Біотит гнейсів, кристалічних сланців, роговиків	13	2,44-5,03	0,04-0,53
Біотит зелений кристалічних сланців	1	4,58	0,64
Біотит пегматоїдної лейкосоми у гнейсі	1	4,00	0,75
Флогопіт із різних порід	8	1,06-4,23	0-0,81
Мусковіт гранітоїдів і пегматоїдів	3	4,12-4,65	0,08-0,46
Мусковіт метаморфічних сланців	3	4,31-4,92	0,07-0,19
Гідромусковіт глинистих сланців	1	7,14	-
Серицит, фуксіт із сланців та інших порід	3	3,48-4,73	0,15-0,51
Тальк із різних порід	9	4,70-5,54	0,06-0,32
Кліноцоїзит з амфіболітів, кварциту тощо	4	1,83-3,50	0-0,01
Епідот із різних порід	11	1,16-2,16	0,08-0,53
Хлорит ряду шамозит-тюрингіт	7	9,11-11,42	0,07-1,05
Хлорит ряду пенін-клінохлор	5	11,19-13,11	0,07-0,42
Хлорит типу рипідоліту	7	10,46-11,65	0,11-0,35
Сerpентин (хризоліт, лізардит, антигорит)	11	12,18-14,04	0-1,64
Каолініт, дікіт, галуазит	10	13,38-14,59	0,17-4,05
Монтморилоніт	5	6,05-9,12	10,40-14,81
Гідрослюди (гідромусковіт, серицит, іліт)	11	5,00-8,01	0-2,86

Примітка. H₂O⁺ – вода, яка виділяється з мінералу при температурі більше 110°C; H₂O⁻ – вода, яка виділяється при температурі до 110°C [15]. До першої відноситься гідроксильна вода, що виділяється у широкому діапазоні температур (до 600°C); до другої – вода негідроксильна (молекулярна). В ряді вивержених порід вміст H₂O⁺ у рогових обманках знижується по мірі збільшення кислотності порід, у ряді метаморфічних порід він знижується від зеленосланцевої фації метаморфізму до амфіболітової і гранулітової.

Прикладом родовищ золота, де таке фракціонування дійсно мало місце, може служити Сергіївське (Сурська зеленокам'яна структура Середнього Придніпров'я). Родовище характеризується складною геологічною історією, яка включає вулканогенне формування первинної мінералізації, регіональний метаморфізм зеленосланцевої та амфіболітової фацій і постметаморфічну гідротермально-метасоматичну активізацію (становлення рудних зон).

Вулканіти, які зазнали сольфатарно-фумарольного впливу, частково перетворені на пропіліти та вторинні кварцити з жильною і (іноді) рудною мінералізацією. Водонасиченість їх

значна, вода включень збіднена дейтерієм і збагачена важким ізотопом кисню (типово метеорної природи). Руйнування вулканогенних газопо-рідких включень метаморфізмом могло звільняти воду, яка потім частково пов'язувалась у ОН-вміщуючих мінералах у складі березитоліственитів і амфіболових метасоматитів етапу активізації. Так, золотоносні амфіболові метасоматити Сергіївського родовища концентрують у зовнішніх частинах зон більш як 55 % перевідкладеного хлориту; у внутрішніх (безпосередньо рудних) частинах зон – до 25 % новоутвореного (крупнокристалічного) актиноліт-тремоліту, 18-23 % хлориту і 2-3 % серициту і тальку. В умовах фракціонування у рудних системах метеорних вод гідроксильні групи названих мінералів, ймовірно, мають аномально низькі значення δD .

Як відомо, у гідроксилвміщуючих мінералах гідротермальних рудних систем, у тому числі УЩ, ці значення можуть знижуватись до -100...-200 ‰ і нижче. Тобто, фракціонування ізотопів водню у системі ОН-мінерали – H_2O рудних флюїдів веде до обважніння води флюїдів за дейтерієм, безумовно, пропорційно ізотопному складу водню вихідної води.

Для дослідження (ОН)-груп відбираються чисті монофракції вміщуючих мінералів. Необхідна кількість мінеральної речовини визначається вмістом у мінералах гідроксильної води; для одного вимірювання $\delta^{18}O$ і δD (ОН)-групи потрібно 5 мг H_2O^+ . Якщо виходити з вмісту останньої в мінералах (табл. 2), кількість вихідної речовини складає 35-2,5 г (на 1 аналіз). Точність вимірювання $\delta^{18}O$ і δD відносно стандарту SMOW складає для $\delta D \pm 4$ ‰, а для $\delta^{18}O \pm 0,5$ ‰.

7. Ізотопний склад водню, кисню і вуглецю флюїдних включень в мінералах.

Розроблена в лабораторії методика дозволяє отримати значення δD і $\delta^{18}O$ H_2O , $\delta^{13}C$ і $\delta^{18}O$ CO_2 , а також вміст H_2O і CO_2 газопо-рідких включень у мінералах. Причому, серед таких мінералів є як кварц, польові шпати, темнокольорові породоутворення, так і рудні мінерали, зокрема, сульфіді (пірит та ін.). Як вже зазначалось, для руд золото-малосульфідної формації найважливішим об'єктом дослідження є кварц, а для руд урану альбітитової формації – польові шпати.

В обох випадках найважливішим моментом у відборі матеріалу є детальне вивчення мінералів у шліфах і якомога більш ретельний відбір монофракцій з урахуванням різновидів (генерацій). Для зразків кварцу характерною є присутність декількох генерацій – навіть у золоторудному кварці майже завжди (особливо в зальбандах жил) можна виявити релікти флюїдизитів і кварц-мікроклінової лейкосоми. Для польових шпатів альбітитових зон характерні складні структурні рисунки (структури розпаду твердих розчинів), позбутися яких неможливо, а також структури заміщення: розкислення плагіоклазів, прояви мікроклінізації, релікти ортоклазу, псевдоморфози альбіту-1 по олігоклазу, розвиток шахового альбіту по мікрокліну, які

завжди слід враховувати. Тим не менш, відносно монолітні ділянки (домени) можна знаходити і виділяти.

Як зазначено вище, ізотопне вивчення флюїдних включень обов'язково повинно супроводжуватись вимірюванням $\delta^{18}\text{O}$ матриці, тобто кварцу чи польового шпату з урахуванням відповідної належності мінералу до тієї чи іншої генерації.

З інших методів корисним є проведення термобарогеохімічних дослідів газово-рідких включень з отриманням температури їх гомогенізації та встановлення хімічного складу польових шпатів із кількісним розрахунком для них альбітової, анортитової і ортоклазової молекул.

Для одноразового визначення всього комплексу ізотопних параметрів потрібно 6 г цілісного (не перетертого) матеріалу. Точність вимірювання значень $\delta\text{D H}_2\text{O}$ відносно стандарту SMOW складає $\pm 4 \text{ ‰}$; значень $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O}$ і CO_2 відносно того ж самого стандарту $\pm 0,5 \text{ ‰}$; значень $\delta^{13}\text{C CO}_2$ відносно стандарту PDB $\pm 0,5 \text{ ‰}$.

Інтерпретація отриманих результатів

Особливості інтерпретації отриманих даних розглянуто вище на прикладі різноманітних геологічних задач, що вирішуються на основі ізотопних методів або з їх використанням. Специфіка такого роду досліджень, однак, викликає нагальну потребу дати деякі загальні рекомендації відносно урахування ряду неминучих обмежень ізотопних методів, а також відносно подолання можливих труднощів при аналізі результатів ізотопно-геохімічних досліджень, часом досить складних.

Найважливішою рекомендацією є обов'язкове і точне співвідношення отриманих ізотопних параметрів того чи іншого об'єкту з надійною геологічною основою. Саме якість геологічної основи підвищує достовірність ізотопно-геохімічних досліджень, тоді як відхід від основи, як правило, призводить до помилкових і спекулятивних висновків.

Під геологічною основою ми розуміємо можливі фактори контролю рудних утворень. У класичному варіанті такі фактори згруповано в наступні чотири типи: фактори стратиграфічного, літологічного, магматичного і структурного контролю. Під стратиграфічним контролем розуміється зв'язок родовищ і рудопроявів із тими чи іншими стратиграфічними (і відповідно віковими) підрозділами (серіями, світами). Літологічний контроль вказує на приурочення руд (здебільш або виключно) до певних літологічних різновидів порід (товщ, пачок, горизонтів, шарів, прошарків). Магматичний контроль має на увазі концентрацію руд безпосередньо в певних магматичних утвореннях (вулканічних, інтрузивних, палінгенних) або у якомусь співвідношенні з ними (у ендо- чи екзоконтактах). Структурний контроль передбачає

тісне співвідношення родовищ, а також їх складових (рудних зон і окремих покладів) з тектонічними порушеннями, іноді плікативними, частіше диз'юнктивними: як регіонального плану (рудопідводячими), так і локальними (рудолокалізуючими).

Наступним не менш важливим моментом є детальне дослідження і опис речовинного складу рудовміщуючих порід і руд, включаючи магматичні прояви (наприклад, дайки) і тектоніти. Інакше кажучи, всі вище перераховані фактори контролю мають бути вивчені з точки зору речовинного складу – мінералого-петрографічного і петро-геохімічного. За необхідності слід використовувати спеціальні методи дослідів, які наведені вище. Ізотопно-геохімічні дослідження не тільки не підмінюють собою традиційних методів вивчення геологічної речовини – безпосередньо геологічних, структурних, петрографічних і петрохімічних, мінералогічних, геохімічних, але й потребують використання таких методів, причому часто в поглибленому виді.

Вище відмічалась необхідність ретельного відбору проб мінеральної речовини і підкреслювався вплив домішок на результати ізотопних досліджень. Для достовірної інтерпретації цих результатів також необхідно систематизувати мінерали рудовміщуючих порід та руд на основі мінеральних сполук. Але перш ніж приступити до вивчення і систематики останніх, необхідно зрозуміти наступні три методичних положення, інакше в роботі з фондовими матеріалами і науковою літературою у цьому напрямку можуть виникнути певні труднощі:

1. Головними критеріями виділення категорій мінеральних сполук «мають стати за підставу відмінності умов і часу мінералоутворення». Тобто, «систематика мінеральних сполук має базуватись на генетичному принципі, розглядаючи сполуки мінералів як продукти розвитку мінералоутворюючих процесів».

2. Розробку цього питання слід проводити виходячи з концепції про дискретний характер процесу гідротермального рудовідкладення у зв'язку з пульсаційною теорією. Згідно неї, незалежно від джерела розчинів і рудної речовини, процес надходження до рудоутворюючої системи флюїду підпорядковується ритмічній зміні періодів мінералоутворення і його перерв. Отже, треба пов'язувати формування мінералів із перервами в мінералоутворенні або, кажучи ширше, виявити ознаки рівноваги мінералоутворюючих систем та їх порушення. Джерелами можуть служити магматичний осередок або породи, в тому числі і осадові, що містять металеве навантаження і активізовані магматогенними чи нагрітими метеорними водами. У будь-якому випадку це положення неможливо не враховувати.

Що ж стосується уявлень про гідротермальну кислотно-основну диференціацію

Д.С. Коржинського, то вони «не тільки не суперечать пульсаційній гіпотезі, але навпаки, циклічність кислотно-основної диференціації є одним з найбільш надійних прямих критеріїв багатостадійності мінералоутворення».

3. Необхідно чітко розмежовувати найменування мінеральних сполук і періодів часу, на протязі яких ці сполуки формувались, а також приводити їх у відповідність. Позитивним можна вважати досвід опису рудних утворень на рівні **мінеральних парагенетичних асоціацій**, які у часі відповідають **ступеням розвитку процесів**, за необхідністю об'єднуючи їх у **мінеральні комплекси**, відповідно – **стадії мінералізації**.

Парагенетична мінеральна асоціація (елементарна складова) визначається як «закономірна сукупність мінералів, утворених сумісно як рівноважна мінеральна система у межах термодинамічних умов, що допускають виникнення такої системи і в обмежений відрізок часу, який відповідає одному **ступеню мінеральної рівноваги**». Межі цього поняття визначаються трьома рисами спільності генезису мінералів: фізико-хімічних умов утворення, часу і простору.

Спільність фізико-хімічних умов фактично обумовлюється мінеральною рівновагою із зміненням для даної асоціації в конкретних відносно невеликих межах значень термодинамічних параметрів системи, за якими стійкість асоціації втрачається, і вона може замінюватись іншою. Показниками рівноважних взаємовідносин мінералів є структури їх зростань без ознак корозії та заміщення одного мінералу іншим. Ознаки інтенсивної корозії чи регенерації кородованих зерен – це критерії порушення рівноважних співвідношень мінералів.

Часом утворення мінеральної парагенетичної асоціації є ступінь процесу у границях однієї стадії, яка обмежена внутрішньостадійними тектонічними порушеннями (проявлені крихкими деформаціями). Мінерали єдиної асоціації можуть формуватися одночасно, утворюючи близькі взаємозростання або послідовно, з перекриванням періодів свого виділення.

У просторі для мінералів єдиної асоціації характерною є близькість виділення, хоча можлива і деяка розбіжність із закономірним положенням уздовж загальних шляхів руху розчинів.

Важливо підкреслити, що виділення мінеральних парагенетичних асоціацій визначається, здебільшого, текстурно-структурними особливостями рудовміщуючих порід і руд і може проводитись за однією або декількома характерними ознаками при вивченні окремих зразків чи навіть у шліфах та аншліфах на мікрорівні. Основні критерії виділення такі:

1) Наявність перетинаючих співвідношень різних або близьких за складом мінеральних агрегатів.

2) Різка просторова відокремленість різних за складом мінеральних агрегатів, пов'язаних із різними тектонічними тріщинами або з певними частинами рудних відкладів навіть без очевидних ознак перетину.

3) Різкі мінералогічні відмінності руд: переважно окисні, сульфідні, карбонатні парагенезиси. У випадках послідовного відкладення у складі однієї асоціації різнотипних мінералів їх належність саме до цієї асоціації визначається на основі характеру взаємовідношень (наприклад, корозії).

4) Ознаки суттєвого заміщення одного мінералу (агрегату) іншим: корозія, перевідкладення, наявність метакристалів, прожилковидні відокремлення.

5) Наявність ознак взаємодії між ранніми мінералами і розчинами пізніх порцій (стадій). Такі взаємодії призводять до утворення нових мінералів іншого, ускладненого або спрощеного складу.

6) Ознаки деформації мінералів: тріщинуватість, дроблення, катаклаз мінералів ранньої асоціації та «залікуванням» їх мінералами пізнішої асоціації.

7) Широко розвинуті ознаки перекристалізації, перегруповання більш ранніх мінеральних агрегатів і відсутність таких ознак у пізніх мінералах. Сюди можна додати також прояви коложильних метасоматитів (з ОН-мінералами) або їх відсутність.

8) Ознаки успадкування більш пізніми мінеральними асоціаціями елементів, типових для ранніх асоціацій. Взагалі – геохімічні відокремлення.

У межах однієї парагенетичної мінеральної асоціації послідовність виділення мінералів встановлюється на основі таких ознак: а) послідовне нашарування смуг у напрямку від зальбандів жили до її центральних частин; б) форма кристалічних зерен мінералів ідіоморфна або ксеноморфна – в разі формування агрегату шляхом кристалізації з розчину чи розплаву без наступної рекристалізації; в) зональний устрій агрегатів; г) структури розпаду твердих розчинів, що свідчать про одночасне утворення обох мінералів.

Мінеральний комплекс є речовинним відображенням **стадії мінералізації**, тобто представляє собою всю мінеральну продукцію однієї стадії у вигляді однієї чи декількох парагенетичних мінеральних асоціацій. Під стадією мінералізації, розуміємо відрізок часу (період), упродовж якого мінерали відкладались з однієї «порції» розчинів у певному діапазоні фізико-хімічних умов і який відокремлювався від попереднього і наступного періодів суттєвою перервою мінералоутворення і новими імпульсами тектонічних деформацій.

Саме з наведеного визначення стадії мінералізації витікає головне обмеження в використанні цього поняття. Прояв міжстадійних деформацій, а також циклічності як

важливішого і неминучого показника стадійності процесу рудоутворення, є обов'язковим для всього родовища або для значних його ділянок. Інакше кажучи, питання про наявність в рудах декількох мінеральних комплексів можна вирішувати лише на основі систематичного вивчення родовища. Відповідними будуть і критерії виділення таких підрозділів:

1. *Магматичні критерії*: Внутрішньомінералізаційні дайки та інші тіла вивержених порід.
2. *Геолого-структурні критерії*: Змінення структурних умов формування родовищ і рудних покладів. Перетинання ранніх жил пізніми на всій площі рудного поля і на значну глибину, які іноді супроводжуються брекчіюванням ранніх мінеральних комплексів і цементацією їх уламків мінералами пізньої стадії.
3. *Мінералого-геохімічні критерії*: Послідовне, нерідко циклічне змінення мінерального складу з принциповим повторенням мінеральних асоціацій, але з різними акцентами. Особливості колорудних змінень вміщуючих порід, характерних для кожної стадії або циклічно змінних. Типові для кожної стадії головні, другорядні і розсіяні елементи, які утворюють типоморфні мінерали або входять у вигляді домішок до складу інших мінералів.
4. *Фізико-хімічні критерії*: Циклічне змінення кислотності-лужності розчинів, судячи з характеру зміни мінеральних асоціацій в жилах і колорудних метасоматитах. Закономірне повторення зміни щільності розчинів, складу газової фази і температури газопо-рідких включень у мінералах.

Ще більш загальними (регіональними) підрозділами мінеральних сполук і часових інтервалів їх формування є: *мінеральна група – етап мінералізації і мінеральне сімейство – епоха мінералізації* (металогенічна епоха). Так, наприклад, для золоторудних родовищ архейських зеленокам'яних структур Придніпров'я цілком упевнено можна виділити три етапи мінералізації: вулканогенний, матаморфогенний і постметаморфічний гідротермально-метасоматичний. Для уранових родовищ Інгульського мегаблоку – також три: седиментаційний, матаморфогенний, включаючи сингранітаційні процеси, і постгранітаційний гідротермально-метасоматичний. Що ж стосується епох мінералізації, то ці, найбільш загальні, підрозділи проявляються, перш за все, ендегенним (у широкому сенсі) і екзогенним мінералоутворенням.

Важливо підкреслити, що на всіх уранових родовищах альбітитової формації розвинуті кори вивітрювання із всіма їх підрозділами, а в зонах тектонічних розломів, доступних для циркуляції підземних вод, формування вторинної мінералізації можна спостерігати навіть на глибинах до 1-3,5 км. У рудних системах встановлено складні (у часі і просторі) взаємовідношення первинних (ендегенних) і вторинних (екзогенних) уранових (і не тільки) мінералів, причому останні відображають як окислювальні процеси, так і відновлювальні з

формуванням відповідних зон і підзон. Зокрема, на Мічурінському родовищі первинних руд у чистому вигляді, без слідів окислення, майже немає, хоча навіть у поверхневих частинах рудних покладів можуть бути присутні первинні мінерали.

Тому особливо важливо виявляти (і ураховувати у своїх генетичних побудовах) ознаки дійсно ендегенного гідротермально-метасоматичного рудоутворення і пізніх гіпергенних процесів, які мають окисний і відновний характер.

Висновки

Будь-який геологічний процес, зокрема рудоутворюючий, характеризується складністю і множинністю (різноманітністю) зв'язків. Взагалі, приступаючи до вивчення природних явищ, помилково припускати одне джерело і один наслідок. Навпаки, сфера кожного родовища як природного явища є значно ширшою і глибшою, ніж можна уявити собі при першому наближенні: розширяючи кругозір і заглиблюючись у деталі, можна знайти все нові, іноді зовсім несподівані причинно-наслідкові зв'язки.

Ізотопно-геохімічні методи дослідження не є панацеєю; разом з тим, в силу своєї підвищеної чутливості, вони дозволяють помічати навіть найменші зміни умов в мінералоутворюючій системі, і виявляти в ній причинно-наслідкові зв'язки. Достовірно ж пояснити ці зв'язки можна лише в повній мірі володіючи геологічним матеріалом і на надійній геологічній основі. Удосконалення методів ізотопних аналізів, безумовно, є необхідним. Але навіть найбільш досконалі аналізи не замінять детальних геологічних досліджень, як і скрупульозного всебічного вивчення рудної речовини. Різноманітність зв'язків у рудоутворюючому процесі також припускає і навіть передбачає розгляд різних, часто альтернативних варіантів інтерпретації. Ця сентенція зовсім не містить протиріч. Навпаки, такий розгляд може призвести до єдино вірного рішення, яке враховувало б різні ускладнення і тонкощі рудоутворюючого процесу, що не вписуються ні в одну існуючу систематику.

Ще раз зазначимо: важлива не дефініція (віднесення родовища до того чи іншого генетичного типу), а об'єктивні відповіді на найголовніші питання теорії рудоутворення стосовно конкретного рудного об'єкту. Немає і бути не може у природі двох зовсім однакових родовищ, і кожне з них потребує свого, але системного підходу.

ЛІТЕРАТУРА.

1. *Каждан А.Б., Соловьев Н.Н.* Поиски и разведка месторождений редких и радиоактивных металлов. – Москва: Недра, 1982. – 280 с.

2. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. – Москва: Мир, 1983. – 200 с.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. – Москва: Мир. Т.1, 1965. – 371 с. Т.2, 1965. – 406 с. Т.3, 1966. – 317 с. Т.5, 1966. – 406 с.
4. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Сульфидная система в раннепротерозойских породах чечелеевского литолого-стратиграфического уровня Кировоградского мегаблока (Украинский щит) // Геохімія та екологія. – Київ. – 2010. – Вип. 18. – С. 80-90.
5. Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах / Под ред. Я.Н. Белевцева и В.И. Данчева. – Москва: Недра, 1985. – 323 с.
6. Фомин Ю.А., Лазаренко Е.Е. Температура формирования золотого и уранового оруденения Юрьевского месторождения (Украинский щит) // Доп. НАН України. – 2009. – № 7. – С. 114-120.
7. Кобзарь В.Н. Нижнепротерозойское осадконакопление и вопросы металлогении центральной части Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1981. – 104 с.
8. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Лазаренко Е.Е., Терещенко С.И. Природа карбонатов Севериновского месторождения урана (Украинский щит) // Геохімія та екологія. – Київ. – 2002. – Вип. 5/6. – С. 124-132.
9. Фомин Ю.А. Восточно-Юрьевское месторождение золота // Мин. журн. – 1999. – 21. – №4. – С. 32-44.
10. Фомин Ю.А., Савченко Л.Т., Иванов А.С. Природа магнетита золотоносных зеленокаменных структур Среднего Приднепровья (по изотопным и геохимическим данным) // Мин. журн. – 1995. – 17. – № 3. – С. 67-73.
11. Луговая И.П., Савченко Л.Т. Изотопно-геохимические особенности формирования вулканогенно-осадочных и терригенно-хемогенно-осадочных железорудных месторождений Украинского щита / Изотопная геохимия процесса рудообразования. – Москва: Наука, 1988. – С. 216-233.
12. Березовский Ф.И., Демихов Ю.Н., Коростышевский И.З., Люта Н.Н. Взаимодействие гидро-галогенидов гуанидина с кислородсодержащими веществами – метод выделения кислорода для изотопного анализа // Журнал аналитич. химии. – Т. 40.– № 10, 1985. – С. 1848-1853.
13. Мельников В.С. Генетическое значение инверсионного перехода санидин/микроклин. 1. Флюидный фактор в трансформации двойниковой структуры щелочных полевых шпатов // Мин. журн. – 2009. – 31. – № 4. – С. 16-29.

14. Фомин Ю.А., Лазаренко Е.Е. Щелочные полевые шпаты ураноносных альбититов Украинского щита // Геохимия та екологія. – Київ. – 2010. – Вип. 18. – С. 57-72.
15. Соловьёв С.П. Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. – Ленинград: Наука, 1970. – 312 с.

REFERENCES

1. A. Kazhdan, N. Solov'ev. Poiski i razvedka mestorozhdenij redkih i radioaktivnyh metallov. [Search and exploration of deposits of rare and radioactive metals] – Moskva: Nedra, 1982. – 280 s [in Russian].
2. J. Hyofs. Geohimiya stabil'nyh izotopov [Geochemistry of stable isotopes] – Moskva: Mir, 1983. – 200 s [in Russian].
3. U. Dir, R. Hawi, Dzh Zusman. Porodoobrazuyushchie mineraly [Species-forming minerals]. – Moskva: Mir. T.1, 1965. – 371 s. T.2, 1965. – 406 s. T.3, 1966. – 317 s. T.5, 1966. – 406 s [in Russian].
4. Yu. Fomin, Yu Demihov. Sul'fidnaya sistema v ranneproterozojskikh porodah checheleevskogo litologo-stratigraficheskogo urovnya Kirovogradskogo megabloka (Ukrainskij shchit) [Sulfide system in the Early Proterozoic rocks of the Checheleyev lithologic-stratigraphic level of the Kirovograd megablock (Ukrainian Shield)] // Geohimiya ta ekologiya. – Київ. – 2010. – Вип. 18. – С. 80-90. // Geochemistry and Ecology, Kyiv, 2010, № 18, P. 80-90 [in Russian].
5. Metody izucheniya uranovyh mestorozhdenij v osadochnyh i metamorficheskikh tolshchah [Methods of studying uranium deposits in sedimentary and metamorphic sequences] / Pod red. Ya. Belevceva i V. Dancheva. – Moskva: Nedra, 1985. – 323 s [in Russian].
6. Yu. Fomin.A., E. Lazarenko. Temperatura formirovaniya zolotogo i uranovogo orudeneniya Yur'evskogo mestorozhdeniya (Ukrainskij shchit) [Temperature formation of gold and uranium mineralization of the Yurievsk deposit (Ukrainian Shield)] // Dop. NAN Ukraïni. – 2009. – № 7. – С. 114-120 [in Russian].
7. V. Kobzar'. Nizhneproterozojskoe osadkonakoplenie i voprosy metallogenii central'noj chasti Ukrainskogo shchita [Proterozoic sedimentation and questions of metallogeny of the central part of the Ukrainian Shield]. – Kiev: Nauk. dumka, 1981. – 104 s. [in Russian].
8. Yu. Fomin, Yu. Demihov, E. Lazarenko, S. Tereshchenko. Priroda karbonatov Severinovskogo mestorozhdeniya urana (Ukrainskij shchit) [The nature of carbonates of the Severinovsk uranium deposit (Ukrainian Shield)] // Geohimiya ta ekologiya. – Київ. – 2002. – Вип. 5/6. – С. 124-132 [in Russian].
9. Yu. Fomin. Vostochno-Yur'evskoe mestorozhdenie zolota [East-Yuryev gold deposit] // Min.

zhurn. – 1999. – 21. – №4. – S. 32-44 [in Russian].

10. Yu. Fomin, L. Savchenko, A. Ivanov. Priroda magnetita zolotonosnyh zelenokamennyh struktur Srednego Pridneprov'ya (po izotopnym i geohimicheskim dannym) [The nature of the magnetite of the gold-bearing greenstone structures of the Middle Dnieper (by isotope and geochemical data)] // Min. zhurn. – 1995. – 17. – № 3. – S. 67-73.) [in Russian].

11. I. Lugovaya, L. Savchenko. Izotopno-geohimicheskie osobennosti formirovaniya vulkanogenno-osadochnykh i terrigenno-hemogenno-osadochnykh zhelezorudnykh mestorozhdenij Ukrainskogo shchita [Isotope-geochemical features of the formation of volcanic-sedimentary and terrigenous-chemogenic-sedimentary iron ore deposits of the Ukrainian Shield] / Izotopnaya geohimiya processa rudoobrazovaniya. – Moskva: Nauka, 1988. – S. 216-233 [in Russian].

12. F. Berezovsky, Yu. Demikhov, I. Korostyshevsky, N. Lyuta. Vzaimodejstvie gidro-galogenidov guanidina s kislorodsoderzhashchimi veshchestvami – metod vydeleniya kisloroda dlya izotopnogo analiza [Interaction of hydro-halides of guanidine with oxygen-containing substances - the method of oxygen release for isotopic analysis] // Zhurnal analitich. himii. – T. 40. – № 10, 1985. – S. 1848-1853 [in Russian].

13. V. Melnikov. Geneticheskoe znachenie inversionnogo perekhoda sanidin/mikroklin. 1. Flyuidnyy faktor v transformacii dvojnikovoj struktury shchelochnykh polevykh shpatov [The genetic significance of the sanidine/microcline inversion transition. 1. Fluid Factor in the Transformation of the Twin Structure of Alkaline Feldspars] // Min. zhurn. – 2009. – 31. – № 4. – S. 16-29 [in Russian].

14. Yu. Fomin, E. Lazarenko. Shchelochnye polevye shpaty uranonosnykh al'bititov Ukrainskogo shchita [Alkaline feldspars of uranium-bearing albitites of the Ukrainian shield] // Geohimiya ta ekologiya. – Kiïv. – 2010. – Vip. 18. – S. 57-72 [in Russian].

15. S. Solovyov. Himizm magmaticheskikh gornykh porod i nekotorye voprosy petrohimii [Chemistry of igneous rocks and some questions of petrochemistry]. – Leningrad: Nauka, 1970. – 312 s [in Russian].

ТРЕБОВАНИЯ К МАТЕРИАЛУ ДЛЯ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА И ЗОЛОТА УКРАИНЫ

Ю.А. Фомин, В.Г. Верховцев, Ю.Н. Демихов, З.Н. Кравчук, Н.Н. Борисова, А.О. Студзинская.

Фомин Ю.А. канд. геол.-мин. н., вед. н. с. ДУ ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», yaf1941@gmail.com.

Верховцев В.Г. докт. геол. н., зав. отделом ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Verkhovtsev@ukr.net.

Демихов Ю.Н. канд. геол.-мин. н., зав. лаб. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», y_demikhov@ukr.net.

Кравчук З.М. вед. инж. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», IGNS_Kravchuk@nas.gov.ua.

Борисова Н.М. вед. инж. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», IGNS_Borysova@nas.gov.ua.

Студзинская А.О. м. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», anna.studz88@ukr.net.

На основе многолетнего собственного опыта изотопного изучения раннедокембрийских месторождений урана и золота Украинского щита рассмотрен ряд методических вопросов относительно теории рудообразования, а именно выбор объектов и методы их опробования, обработка проб, интерпретация полученных результатов. Приведены требования к геологическому материалу для комплексных изотопных исследований генетического направления, которые включают разработанные лабораторией ИГОС НАН Украины методы определения изотопного состава серы сульфидов и сульфатов, валового углерода пород с анализом, в случае необходимости, карбонатной и органической (+ графит) составляющих, углерода и кислорода карбонатов, кислорода оксидов безкремневой основы, а также кварца и силикатов, водорода и кислорода гидроксилсодержащих минералов, водорода, кислорода и углерода флюидных включений в минералах. Подчеркивается необходимость предварительного системного изучения выбранных объектов для разработки надежной геологической основы и особого внимания к вещественному составу руд с выделением и систематикой минеральных сообществ.

Ключевые слова: *изотопная геохимия, теория рудообразования, месторождения урана и золота, методы определения изотопного состава, вещественный состав руд.*

REQUIREMENTS TO THE MATERIAL FOR ISOTOPIC GEOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF DEPOSITS OF URANIUM AND GOLD OF UKRAINE

Yu. Fomin, V. Verkhovsev, Yu. Demikhov, Z. Kravchuk, N. Borisova, A. Studzinska

Yu. Fomin Candidate of geological-mineralogical sciences, Senior Research Fellow, Leading Researcher State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», yaf1941@gmail.com.

V. Verkhovsev Doctor of Geology, Senior Research Fellow, Head of department State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», Verkhovtsev@ukr.net.

Yu. Demikhov Candidate of geological-mineralogical sciences, Senior Research Fellow, Head of the laboratory State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», y_demikhov@ukr.net.

Z. Kravchuk Lead Engineer State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», IGNS_Kravchuk@nas.gov.ua.

N. Borisova Lead Engineer State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine», IGNS_Borisyova@nas.gov.ua.

A. Studzinska, Junior Research Fellow, State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», anna.studz88@ukr.net.

Basing on the many-year personal experience of the isotopic study of the Early Cambrian uranium and gold deposits in the Ukrainian shield, the authors consider a number of methodological issues concerning the theory of ore formation, i.e., selection of objects and methods of their testing, sample processing, and interpretation of the obtained results. The article presents the requirements for the geological material for complex isotope studies in the genetic field, which include the methods developed by the laboratory of State Institution "IEG of National Academy of Sciences of Ukraine" for determination of the isotopic sulfur composition of sulphides and sulphates, gross carbon of rocks along with the analysis, if necessary, of carbonate and organic (+ graphite) components, carbon and oxygen of carbonates, oxygen of oxides without the silicon base, as well as quartz and silicates, hydrogen and oxygen of hydroxyl-containing minerals, hydrogen, oxygen and carbon of fluid inclusions in minerals. The necessity of the preliminary systematic study of the selected objects to develop a reliable geological basis and special concern for the material composition of ores with the separation and systematization of the mineral compounds is emphasized.

Key words: *isotopic geochemistry, theory of ore formation, uranium and gold deposits, methods for determining the isotopic composition, material composition of ores.*

УДК 553.078

МЕТАЛЛОГЕНИЯ ЗОЛОТА УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЩИТА

Ярошук М.А. , Фомин Ю.А. , Заборовская Л.П.

Ярошук М.А., докт. г.-м.н., в.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» Киев, Украина, marina_yaroshchuk@meta.ua

Фомин Ю.А., канд. г.-м. н., ст. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Киев, Украина, yaf1941@gmail.com

Заборовская Л.П., м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Киев, Украина, larisa-zaborovskaja@rambler.ru

Рассмотрены геолого-структурные условия локализации золоторудных месторождений, образовавшихся в различной геодинамической обстановке Приднепровского, Ингульского мегаблоков и Белоцерковско-Одесской межблоковой шовной зоны Украинского щита. Дан анализ различных геологических процессов возможной концентрации золота при многоэтапном формировании Украинского щита. Установлены основные этапы образования золоторудных месторождений разных типов: предрудный этап – метаморфогенный золото-колчеданный, обусловленный процессами седиментации, вулканизма, метаморфизма и основной – рудогенный золото-кварцевый, связанный с ультраметаморфизмом и гидротермальными процессами тектоно-магматической активизации. Установлены региональные и некоторые локальные поисковые критерии разнотипных месторождений золота УЩ.

Ключевые слова: *металлогения золота, архей, нижний протерозой, Украинский щит, мегаблоки, межблоковые шовные зоны, геодинамическая обстановка, рудообразующие процессы, месторождения золота.*

Металлогения кристаллических щитов имеет свои особенности, обусловленные длительностью и многоэтапностью пороодообразующих процессов, которые определяют условия концентрации конкретных металлов [1,2]. Сказанное обуславливает актуальность при решении вопросов металлогении золота Украинского щита (УЩ) и детального изучения целого ряда процессов (седиментации, вулканизма, литогенеза, метаморфизма, ультраметаморфизма), протекавших в мегаструктурах (мегаблоках и межблоковых шовных зонах) УЩ, формировавшихся в различной геодинамической обстановке накопления осадочно-вулканогенных толщ, их метаморфизма, ультраметаморфизма и процессов тектоно-магматической активизации. Вышеназванные структуры имеют разный уровень эрозионного среза.

Структурно-тектонические условия золотооруднения

В пределах щитов металлогения, в свою очередь, зависит от их внутреннего строения, прежде всего – характера региональных структур.

В структуре Украинского щита выделены пять мегаблоков (Волынский, Подольский, Ингульский, Приднепровский, Приазовский) и три разделяющие их межблоковые шовные зоны (МШЗ) (Белоцерковско-Одесская, Ингулецко-Криворожская, Орехово-Павлоградская).

Внутренняя структура мегаблоков также состоит из блоков второго порядка, разделённых разломами. Межблоковые шовные зоны отделены от мегаблоков глубинными разломами; внутреннее строение МШЗ складчато-блоковое, глубинное строение осложнено коро-мантийной смесью.

Геодинамический режим развития мегаблоков более стабилен по сравнению с геодинамическим режимом МШЗ, что определяет различие металлогенических особенностей золота в этих структурах УЩ. Большое значение имеет также уровень эрозионного среза мегаблоков и МШЗ, в котором вскрываются породы разного состава, возраста, степени метаморфизма, интенсивности проявления процессов гранитизации и тектоно-магматической активизации (ТМА) – тех факторов, которые влияют на концентрацию золота. Перспективные рудопроявления и месторождения золота в настоящее время установлены в Ингульском, Приднепровском, Приазовском мегаблоках, в Белоцерковско-Одесской, Ингулецко-Криворожской и Орехово-Павлоградской МШЗ.

Подольский мегаблок складывается в основном кристаллосланцами базитовой природы, метаморфизованными в условиях гранулитовой фации, в объёме днестровско-бугской серии палеоархея. Ультраметаморфические процессы этих пород представлены эндербитизацией. В соответствии с глубокой эродированностью Подольского мегаблока продукты ТМА представлены редкометальной ассоциацией и флюидизитами.

Приднепровский мегаблок на уровне эрозионного среза представлен рифтогенными структурами, разделёнными гранито-гнейсовыми куполами. Рифтогенные структуры выполнены осадочно-вулканогенными породами неоархейских конкской и белозерской серий. Среди вулканогенных пород преобладают разности основного состава, развиты также вулканы кислого и среднего состава, отмечены ультрабазиты. Осадочные породы представлены железисто-кремнистыми породами, железисто-магнезиальными сланцами, в которых устанавливается значительная доля туффитового материала. Породы троговых структур в центральных их частях метаморфизованы в эпидот-амфиболитовой фации; в прибортовых частях структур (а также, вероятно, на глубине) степень метаморфизма возрастает до амфиболитовой фации, что указывает на развитие прогрессивной метаморфической зональности в период формирования неоархейских пород. Процессы

гранитизации проявлены только в гранито-гнейсовых купольных структурах, разделяющих рифтогенные трог и, возможно, развившихся на выступах неоархейского фундамента.

Фундамент Приднепровского мегаблока эродирован в его северо-восточной части, где представлен палеоархейскими гранулитовыми породами аульской серии. Аллохтонные граниты представлены в Токовском массиве. Продукты ТМА разломных зон вскрыты на разных уровнях эрозионного среза этих зон и в основном представлены полиметаллической, реже – сульфосольной ассоциацией.

Ингульский мегаблок на уровне эрозионного среза представлен в основном породами нижнепротерозойской ингуло-ингулецкой серии, в низах которой преобладают вулканиты спасовской свиты, а верхняя часть сложена метаосадочными углеродсодержащими флишевыми породами чечелевской свиты, среди которых устанавливаются апотуффитовые и апопепловые прослойки, что указывает на формирование миогеосинклинальных толщ ингуло-ингулецкой серии при участии процессов подводного вулканизма. Возможно, с этими процессами связано обогащение пород графитом, источником углерода которого частично могли быть глубинные металлоорганические соединения. Породы ингуло-ингулецкой серии прогрессивно метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации; в юго-западной части мегаблока нередко установлены интенсивно диафторированные фрагменты неоархейских пород бугской серии, развитых в Белоцерковско-Одесской МШЗ.

В Ингульском мегаблоке проявлены как приразломные, так и региональные процессы гранитизации и процессы ТМА, продукты которых представлены колчеданной и полиметаллической ассоциациями.

Аллохтонные гранитоиды Ингульского мегаблока сосредоточены в Корсунь-Новомиргородском (менее эродированном) и Новоукраинском (более эродированном) массивах.

Приазовский мегаблок разделен Центрально-Приазовской шовной зоной на два блока второго порядка. В Западном блоке вскрыты фрагменты раннеархейского фундамента, представленные породами гранулитовой фации западно-приазовской серии и развитыми по ним эндербитами. Эти фрагменты разделены троговыми структурами, выполненными неоархей-нижнепротерозойскими метаморфическими и ультраметаморфическими породами.

Магматические образования сосредоточены в Октябрьском и Володарском массивах, сложенных ультраосновными и щелочными комплексами среднепротерозойских пород. В Восточном блоке щелочные ультраосновные породы сосредоточены в Кальчикском массиве девонского возраста.

Наиболее сложное коровое и подкоровое строение характерно для МШЗ, развившихся в более нестабильных геодинамических условиях неоархейской делимости коры УЩ.

Наиболее изученной является *Белоцерковско-Одесская МШЗ*, имеющая наибольший уровень эрозионного среза. Белоцерковско-Одесская зона ограничена долгоживущими субмеридиональными разломами. Внутреннее её строение складчато-блоковое, обусловленное наличием разновеликих выступов палеоархейского фундамента Подольского мегаблока, разделённых приразломно-троговыми структурами, выполненными комплексом вулканогенно-осадочных (кальцифиров, метаультрабазитов, метаосадочных алюмо-кремнистых и железисто-кремнистых) неоархейских пород бугской серии, метаморфизованных в гранулитовой фации. Под влиянием процессов ультраметаморфизма, проявленных в Ингульском мегаблоке, породы Белоцерковско-Одесской МШЗ также интенсивно гранитизированы.

Интересны процессы, протекавшие в породах выступов палеоархейского фундамента. Незначительные по размерам фрагменты фундамента полностью диафторированы и гранитизированы. Более крупные фрагменты (выступы), нередко слагающие валы, ограничены разнонаправленными разломами. Периферия таких выступов сложена диафторированными породами палеоархейского фундамента, образованными по ним грубополосчатыми мигматитами, агматитами; среди этих пород нередко присутствуют соскладчатые тела метаультрабазитов, флюидизитов, связанных с разломами, ограничивающими эти выступы. Характерно присутствие в периферической части выступов графитсодержащих гнейсов, источником углерода которых могли быть углеводородные флюиды, проникавшие в породы бугской серии по глубинным разломам. Аллохтонные гранитоиды Белоцерковско-Одесской шовной зоны представлены Уманским плутоном.

В связи с достаточно глубоким уровнем эрозионного среза продукты ТМА представлены редкометальной, реже – колчеданной ассоциацией глубинного флюидного потока.

Ингулецко-Криворожская МШЗ, вероятно, эродирована менее Белоцерковско-Одесской; фрагменты палеопротерозойского фундамента в ней очень сильно изменены, разделены троговыми структурами, выполненными породами амфиболитовой фации и гранито-гнейсовыми куполами, возможно, представляющими собой регенерированные, интенсивно гранитизированные фрагменты выступов палеоархейского фундамента. Гранитизация пород этих выступов, возможно, обусловлена разгрузкой в условиях

растяжения тех водно-углекислых флюидов, которые мигрировали из прогрессивно метаморфизируемых в условиях сжатия нижнепротерозойских пород.

Орехово-Павлоградская межблоковая шовная зона наименее изучена; по строению и уровню эрозионного среза она, вероятно, сопоставима с Белоцерковско-Одесской зоной.

Таким образом, разнообразие пород мегаблоков и МШЗ и последовательных процессов их формирования позволяют проанализировать те из них, которые с наибольшей вероятностью обусловили миграцию и концентрацию золота, т.е. его металлогению в пределах УЩ.

Золото в процессах образования кристаллических пород

Длительное формирование кристаллических пород Украинского щита обусловлено такими последовательными процессами: седиментогенезом, катагенезом, прогрессивным метаморфизмом, диафторезом, ультраметаморфизмом, тектоно-магматической активизацией. Формирование пород в результате конкретных процессов определило кларковые содержания в них золота. Кларк золота в земной коре составляет (в %): $5,34 \cdot 10^{-8} \div 4,3 \cdot 10^{-7}$; в гидросфере – в пресных водах $3,0 \cdot 10^{-9}$, в морских зависит от солёности ($5,0 \cdot 10^{-9}$; $1,3 \cdot 10^{-7}$; $5,0 \cdot 10^{-6}$). В осадочных породах составляет $1,79 \div 4,57 \cdot 10^{-7}$. В изверженных породах – $3,57 \cdot 10^{-7}$, в том числе, в зависимости от их основности, образует ряд (от большего к меньшему): кислые \rightarrow средние \rightarrow основные \rightarrow ультраосновные [2]. В богатых месторождениях концентрация золота достигает $10^{-3} \div 10^{-2}\%$.

Процессы седиментогенеза. Содержания золота определяются положением конкретных разностей пород на седиментогенном профиле бассейна седиментации, его солёностью, степенью окисленности вод, климатическими условиями, возможным влиянием процессов магматизма, в частности, подтока в бассейн седиментации глубинных компонентов.

При седиментогенезе золото концентрируется в карбонатно-глинистых осадках, обогащенных углеродом, железисто-кремнистых осадках закисной фации; сорбируется осадками, обогащёнными оксидами марганца и железа. Обогащение золотом отмечено для каустобиолитов, фосфоритов, бокситов. Кластогенное золото накапливается в терригенных породах, образующихся вблизи латеритных кор выветривания кристаллических пород, обогащённых золотом.

Отмеченные особенности возможной концентрации золота характерны для фанерозойских и современных осадков. Использование этих закономерностей литогенеза в докембрии возможно с учётом принципа актуализма.

Процессы вулканизма. Эти процессы, игравшие главную роль при накоплении вулканитов в рифтовых структурах, частично имели значение и при накоплении осадков в миогеосинклинальных бассейнах.

Концентрация золота в вулканитах определялась их основностью и убывала от кислых (риолитов) до основных (диабазов) и ультраосновных (коматиитов).

В осадочных породах концентрация золота может быть обусловлена наличием в них пеплового, туффитового материала, на что указывает повышенное содержание в них Ni, Co, Cr, V, Ti, As, S. Большое значение в перераспределении золота могут иметь процессы кислотного выщелачивания, пропилитизации и березитизации вулканитов уже в бассейнах седиментации под влиянием постмагматических, обогащенных металлами, углеводородных флюидов. Возможно, образование черносланцевых пород опосредованно связано с процессами вулканизма и подводными металлоносными эксгаляциями, которые смешивались с ювенильными водами.

Процессы литификации определили в основном унаследованность кристаллическими породами первичных содержаний золота в их протолитах, что не исключает их изменения в процессах диагенеза и катагенеза. При диагенезе и катагенезе на растворимость и миграцию золота влияло содержание в коровых водах серы, фтора, хлора, органических кислот, оксидов марганца и железа.

Общая закономерность отражает наиболее низкие содержания золота в известковых породах, повышенные – в углеродсодержащих осадках и пиритовых базитах, где золото концентрируется в основном в сингенетических пиритах (30-80 мг/т). В известняках содержание золота (мг/т) – 1-1,5; в углистых сланцах – 2-5; углистых пиритовых песчаниках – 4-8; в основных эффузивах – 2-5; в хлорит-серицитовых ортосланцах – 2-3.

Процессы регионального метаморфизма и диафтореза. Избирательная приуроченность минерализации золота к породам зеленосланцевой фации отмечалась А.В. Обручевым, Д.С. Коржинским, Я.Н. Белевцевым, Н.Г. Судовиковым. Такая закономерность отражает распределение золота, унаследованное в слабометаморфизованных породах от его содержания в пара-и ортопротолитах, а также привнос его в зеленосланцевые породы из зон более интенсивного метаморфизма, где золото выщелачивается под влиянием метаморфогенных флюидов. Фильтрация метаморфогенных флюидов, обогащённых

рудними компонентами, из зон интенсивного в зоны слабого метаморфизма в складчатых структурах происходила диффузионным путём. Это обеспечивало длительное взаимодействие флюидов с вмещающими породами. В тектонизированных зонах метаморфогенные флюиды смешивались с глубинными флюидами и перемещались инфильтрационным путём, что обусловило образование рудных ассоциаций, состав которых зависит от глубины их формирования.

Концентрация золота определяется минеральным составом пород разной степени метаморфизма, в частности, количеством таких тёмноцветных минералов, как Fe-биотит и амфибол. Основными концентраторами золота являются сульфиды железа. В слабо метаморфизованных породах преобладают сингенетические пирит и арсенопирит. По мере усиления степени метаморфизма возрастает роль пирротина и пробность золота (от 720 в низкотемпературных до 883 – в высокотемпературных). В породах эпидот-амфиболитовой фации с пиритом ассоциируют галенит, сфалерит, халькопирит, блеклые руды. По мере усиления метаморфизма в породах уменьшается содержание золота (Таблица 1). Уменьшается также количество сульфидов полиметаллической ассоциации и общее количество CO_2 , K, P, S, Cl, что влияет на состав метаморфогенных флюидов и миграцию золота.

Таблица 1. Кларковые содержания золота в породах различной степени метаморфизма, мг/т. (По данным [2])

Породы	Зоны метаморфизма		
	Зеленосланцевая	Эпидот-амфиболитовая	Дистен-ставролитовая
Алевросланцы	3,2(33)	2,6(68)	1,4(28)
Алеврофиллиты	4,3(61)	5,8(82)	2,5(34)
Алевролиты	6,9(16)	5,2(51)	1,9(17)
Песчаники	3,2(53)	3,1(27)	2,5(20)

Примечание: По данным спектрохимического анализа. В скобках – количество анализов.

Возрастает температура кристаллизации жильного кварца от 250-350°C – в зелёносланцевой фации до 450-500°C – в амфиболитовой фации [2]. Содержание золота в кварцевых жилах в зелёносланцевой фации составляет (в мг/т) 3,5-25,0, в пирротине 30-500; в амфиболитовой – 2,0 и 10 соответственно.

Миграция золота начинается в условиях амфиболитовой фации (при $T > 470-500^\circ$), что обусловлено повышенной кислотностью метаморфогенных флюидов и способствует растворению золота. Наиболее легко золото выносится из пирита (в сингенетичном пирите зеленосланцевой фации $Au_{\text{ср.}}=66\text{мг/т}$; в метаморфогенном пирите амфиболитовой фации

$Au_{\text{ср.}} = 10 \text{ мг/т}$). Золото из слюд, магнетитов, амфиболов выносится слабее. Миграция золота зависит от состава пород. Особенно интенсивно при метаморфизме золото выносится из основных и ультраосновных вулканитов, а также из углеродистых сланцев. Флюиды углеродсодержащих пород содержат $C_{\text{св.}}$, F, Cl, B, As, что способствует растворению сингенетического золота и миграции его в виде металлоорганических соединений.

Максимальная золотоносность присуща заключительным фазам регрессивного этапа метаморфизма и особенно этапу тектоно-термальной активизации, наиболее проявленный в центральной части разломов и узлах их пересечения. Характер оруденения зависит от глубины заложения разломов и уровня их эрозионного среза: в условиях гранулитовой фации – это проявление редкоземельных пегматитов, в амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой – редкоземельно-редкометалльные метасоматиты; в зеленосланцевой – золотосодержащее полиметаллическое оруденение.

Увеличение содержания золота характерно для зон и участков диафтореза, приуроченных, например, к периферическим частям гранулитовых выступов (глыб, валов) палеоархейского фундамента среди гранитизированных пород амфиболитовой фации в межблоковых шовных зонах. В этих диафторитах золото ассоциирует с редкими землями, торием, вольфрамом, молибденом, теллуром. Возможно, с диафторическими процессами связано накопление золота также в периферических частях гранито-гнейсовых куполов, содержащих гранитизированные и диафторированные реликты архейского фундамента, сложенные породами гранулитовой фации. Здесь золото ассоциирует с Sn, W, Mo. Привнос CO_2 , S, As, Au, полиметаллов происходил ещё на этапе накопления протолитов метаморфических пород из подводных гидротерм и эксгаляций, а также ювенильных вод. Затем из метаморфических и ультраметаморфических высокотемпературных флюидов, которые перемещались в зоны слабого метаморфизма, где были наиболее благоприятные условия для отложения золота ($T=200-450^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ.}}=100-300 \text{ МПа}$), происходил привнос H_2O , CO_2 , S, As, Au.

Процессы регионального ультраметаморфизма

Среднее содержание золота во всех продуктах ультраметаморфической гранитизации существенно ниже, чем в исходных метаморфических породах; при региональной гранитизации выносится 50-70% золота от содержания его в исходных метаморфических породах. В среднем из 1 км^3 кристаллических пород при гранитизации выносится 3,3 т золота, что обеспечивает запасы нескольких месторождений [2].

Гранитоиды центральных частей гранито-гнейсовых куполов, как правило, не золотоносны, также как граниты аллохтонных интрузивных массивов. Незначительное накопление золота наблюдается лишь в наиболее поздних разностях аллохтонных гранитов, обогащённых летучими компонентами (F, B, As, S, H₂O). Золотооруденение докембрийских щитов не проявляет генетической связи с гранитоидным и дайковым магматизмом, т.к. золото выносится из метаморфических и ультраметаморфических пород ещё до появления в них расплава.

Таблица 2. Среднее содержание золота в продуктах палингенно-метасоматической гранитизации и в исходных метаморфических породах, мг/т. (По данным [2])

Породы	Содержание золота, мг/т
Кристаллосланцы и гнейсы амфиболитовой фации	3,59 [*] (206)-3,78 ^{**} (365)
Мигматиты по гнейсам амфиболитовой фации	2,11 [*] (84)-2,80 ^{**} (107)
Палингенные граниты	2,24 [*] (297)-2,47 ^{**} (465)
Пегматиты	1,60 [*] (83)-2,10 ^{**} (42)

Примечание: * – данные спектрохимического анализа; ** – данные нейтронно-активационного анализа. В скобках-количество анализов

Таким образом, источники флюидов и золота являются гетерогенными (коровые и глубинные). Анализ совокупности рассмотренных факторов возможного накопления и концентрации золота является основанием относить золоторуденение Украинского кристаллического щита к метаморфогенно-пневматолито-гидротермальному классу месторождений. Месторождения этого класса установлены на многих докембрийских щитах: Австралийском (Калгурли, Калгорди); Индийском (Колар, Хатти, Рамагири); Бразильском (Мору-Велью), Канадском (Поркьюпайн), Африканском (Голден, Валли, Феникс).

Ниже рассмотрены основные типы золоторудных месторождений Украинского щита. Их типизация зависит от геодинамических условий мегаструктур УЩ и сочетания в этих структурах наиболее вероятных факторов концентрации золота. Анализ материалов по конкретным месторождениям золота, сформировавшимся в геодинамической обстановке разных мегаструктур УЩ, позволяет предположить источники золота, установить возможную последовательность процессов золотонакопления, выявить основные из них, объяснить разнотипность этих месторождений, установить их поисковые признаки.

Основные типы золоторудных месторождений Украинского щита.

Исходя из особенностей геологического строения и условий образования, можно дать оценку последовательности процессов золотонакопления при формировании конкретных разнотипных месторождений золота основных мегаструктур Украинского щита (УЩ).

Среднеприднепровский мегаблок

В данном мегаблоке, представляющем собою гранит-зеленокаменную область, выявлены и детально описаны золоторудные месторождения: Балка Широкая – в Чертомлыкской зеленокаменной структуре, Сергеевское и Балка Золотая – в Сурской зеленокаменной структуре [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Месторождения локализованы в вулканогенно-осадочных породах, подвергшихся прогрессивному метаморфизму эпидот-амфиболитовой фации и последующим процессам интенсивной тектоно-магматической активизации (ТМА).

Вулканогенные породы представлены кислыми, основными, реже – ультраосновными разностями (риолиты, дациты, диабазы, коматииты); вулканогенно-осадочные – туффитами, туфопесчаниками, граувакками; осадочные – железисто-кремнистыми и терригенно-хемогенными продуктами. Количественные соотношения этих пород несколько отличаются в конкретных месторождениях. С наибольшей вероятностью первичными источниками золота являлись вулканиты кислого состава, закисные железисто-кремнистые, в меньшей мере – терригенно-хемогенные осадки. Незначительный привнос золота был возможен в породы фации зеленых сланцев из зон более интенсивного метаморфизма.

Наиболее ранними этапами золотонакопления были поствулканические процессы пропилитизации, лиственитизации, березитизации вулканитов и литификации осадков, а затем – процессы прогрессивного метаморфизма. Эти процессы обусловили собирательную перекристаллизацию золота с образованием стратиформных линзовидных залежей золотосодержащих колчеданных руд. Руды малокварцевые, сульфидсодержащие слабозолотоносные, содержание золота в которых обычно не превышает 1-3 г/т. Самородное золото дисперсное, в виде эмульсионной вкрапленности преимущественно в пирите; в рудах присутствуют также марказит, халькопирит; установлена корреляция золота с висмутом и мышьяком – типичными элементами вулканических эксгаляций. Физико-химические условия стадий ранних этапов золотонакопления детально описаны в статьях [4, 7, 8]. Время формирования этих этапов находится в интервале 3200-3160 млн. лет, что определяется связью колчеданных руд с позднеархейской конкской серией.

Генетически руды колчеданного типа являются осадочно-вулканогенными метаморфизованными, характерными именно для докембрийских щитов. Как самостоятельный промышленный тип золотого оруденения колчеданные руды малоперспективны, но могут иметь значение в качестве источника золота в переотложенных рудах.

По времени формирования с колчеданными рудами соотносятся медно-молибденовые порфировые руды Сергеевского месторождения Сурской структуры, изотопный возраст которых определён как 3128 млн. лет [4]. Генетически они связаны со становлением малых интрузий гранитоидных пород в составе конкской серии. Характерной формой рудных тел является линейные штокверковые зоны, относимые к кварцевому (с халькопиритом, молибденитом и самородным золотом) парагенезису. Околорудные метасоматиты формации пропицитов – вторичных кварцитов сольфатарно-фумарольного происхождения. Этот тип руд, как и колчеданный, мы относим к вулканогенному метаморфизованному. Роль медно-молибденовых руд в общем балансе золотого оруденения также невысока.

К *позднему этапу* золотонакопления отнесены процессы тектоно-магматической активизации разломных зон, с образованием жильных и штокверковых золото-кварцевых богатых руд, сопровождаемых ореолами околорудных кварц-карбонат-хлорит-серицитовых и кварц-амфиболовых метасоматитов с сульфидной вкрапленностью. Формирование золото-кварцевых руд осуществлялось в диапазоне от 3000 до 2550 млн. лет [4].

Самородное золото образует как вроски в сульфидах железа, так и самостоятельную вкрапленность в кварце. В ассоциации с золотом находятся герсдорфит, галенит, сфалерит, арсенопирит; редко – сульфосоли цинка, висмута, серебра, телуриды золота. В околорудных метасоматитах повышено содержание лития, сурьмы, отмечены турмалин и шеелит. Состав примесей, ассоциирующих с золотом, зависит от степени эродированности гидротермально-пневматолитовых продуктов полиметаллической и сульфосольных стадий в зонах разломов [9]. Содержание золота в рудах неравномерное – от долей до 100 г/т, самородное золото как низкопробное вплоть до электрума, так и высокопробное.

Вероятными источниками золота и полиметаллов на втором этапе были глубинные флюиды; часть золота могла заимствоваться из вмещающих пород и более ранних колчеданных руд. Физико-химические условия разных стадий основного рудогенного этапа золотонакопления (T , $P_{\text{общ.}}$, состав флюидной фазы) освещены в статьях [4, 7, 8].

В соответствии с этими данными золото-кварцевый тип относится к средне-малоглубинному, метаморфогенно-гидротермальному, имеющему черты сходства с фанерозойскими месторождениями золота подвижных зон.

Ингульский мегаблок

В Ингульском мегаблоке установлены Клиновское и Юрьевское месторождения золота и ряд золотопроявлений, приуроченных к Приингульской зоне смятия. Наблюдается

также приуроченность некоторых золотопроявлений к периферии гранито-гнейсовых куполов, вероятно, представляющих собой гранитизированные фрагменты архейского фундамента. Особенности геологического строения и физико-химические условия образования описаны в целом ряде работ [8, 10, 11]. Месторождения локализованы в породах чечелевской свиты ингуло-ингулецкой серии, метаморфизованных в амфиболитовой фации, интенсивно гранитизированных и измененных в зонах ТМА.

Исходя из имеющихся материалов, золотонакопление этих месторождений было обусловлено последовательными пороодообразующими процессами и осуществлялось в такие основные этапы и стадии.

Наиболее ранний фиксируемый этап золотонакопления обусловлен процессом накопления песчано-глинистого флиша с существенной мергелистой составляющей. Для этого этапа характерно резкое глобальное изменение условий седиментогенеза, изменение состава атмосферы до существенно кислородного, соответственно – увеличение количества органики и широкое развитие сульфатредуцирующих бактерий. Седиментогенез осуществлялся в восстановительных условиях в полуизолированных и изолированных бассейнах лагунного типа с доступом сульфатных вод и обилием органики.

В условиях такого своеобразного литогенеза золото накапливалось в илах, обогащенных органикой, частично в прибрежных терригенно-кластогенных осадках вблизи выступов раздробленного архейского фундамента.

Региональный метаморфизм золотосодержащих флишевых пород привел к образованию мощных толщ гнейсов, содержащих графит, сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит), обогащенных золотом, ураном, ванадием, кобальтом, торием. Время накопления золотосодержащих флишевых толщ, судя по цирконам, составляет 2500-2300 млн. лет. Наличие золотоносных метаморфических толщ обусловило перераспределение золота при их гранитизации и постультраметаморфических (пневматолито-гидротермальных процессах) *основного этапа* золотонакопления. Физико-химические условия этих процессов детально описаны в работах [10, 12].

Относительно источников золота существует ряд мнений, отличие которых заключается в оценке коровой и глубинной составляющей, в частности, внедрения гранитоидов Новоукраинского массива, возможно, ультрабазитов, процессов флюидизации. Концентрация золота в гнейсах обусловлена унаследованностью его содержания в песчано-мергелистых и терригенных протолитах, а затем их ультраметаморфических аналогах.

Возможную концентрацию золота можно отметить при процессах скарнообразования, в контактах мергелей и ультрабазитах с кремнеземсодержащими породами, кремнекалиевого метасоматоза и процессах диафтореза пород архейского фундамента под влиянием метаморфизма и гранитизации раннепротерозойских пород. Заключительной стадией этого этапа являлось образование золото-кварцевых жильных парагенезисов, которое сопровождалось промышленной концентрацией золота до 5 г/т.

Время основного этапа золотонакопления Юрьевского месторождения, определенное по свинцово-изотопным соотношениям в галените, составляет ~ 2 млрд. лет [10]. Незначительное перераспределение золота, возможно, продолжалось в зонах тектоно-магматической активизации вплоть до пермо-триаса [8].

Белоцерковско-Одесская межблоковая шовная зона

В Белоцерковско-Одесской межблоковой шовной зоне установлены Майское месторождение золота и целый ряд рудопроявлений (Бакшинское, Богдановское, Полянецкое, Савранское, Восточно-Капустянское, Чемеркольское, Капитанское) в Побужском районе на юго-востоке зоны. Детальное описание геологического строения и физико-химических условий образования Майского месторождения приведены в работах [8, 13, 14].

Майское месторождение приурочено к флексурной складке между небольшими массивами турмалинсодержащих аплитов-пегматоидных лейкократовых гранитов. Рудовмещающие породы бугской серии представлены в основном биотитовыми гнейсами, также кристаллосланцами, амфиболитами; встречены прослои кальцифиров и тела ультраметабазитов, в контактах которых с кремнеземсодержащими породами находятся скарны. Породы прогрессивно метаморфизованы в гранулитовой фации, интенсивно гранитизированы. В толще пород неархейской бугской серии присутствуют интенсивно диафторированные фрагменты палеоархейского фундамента.

Наиболее ранний этап золотонакопления фиксируется в сульфидсодержащих гранат-пироксеновых скарнах со шпинелью и кордиеритом, силлиманитсодержащих высокоглиноземистых метасоматитах с сульфидами железа. Продукты этого этапа на Майском месторождении сильно изменены под влиянием последующих процессов ультраметаморфизма и тектоно-магматической активизации. Продукты этого этапа развиты и хорошо изучены на Капитанском рудопроявлении [15]. Золотооруденение этого этапа отнесено к золото-силикатному метаморфогенному классу.

Основной рудогенный этап золотонакопления обусловлен постгранитизационными процессами в гнейсах бугской серии с образованием биотит-кварц-олигоклазовых микроклинизированных и мусковитизированных метасоматитов и вторичных кварцитов. Самородное золото ассоциирует с висмутом, молибденом, теллуром, таллием, серебром. Физико-химические условия детально рассмотрены в работах [8, 14,]. В рудах отмечены апатит, циркон, турмалин, ильменит, шеелит, ксенотим, монацит.

Время формирования золотооруденения основного этапа в интервале 2-1,6 млрд. лет [16]. Физико-химические параметры отвечают среднеглубинным условиям формирования золотооруденения. Источником золота на этом этапе являлись скарновые руды более раннего этапа; возможно также диафторированные породы выступов палеоархея. Главный источник обусловлен глубинными флюидами, на что указывает присутствие метана и азота в газожидких включениях руд [8]. Оруденение Майского месторождения, исходя из обусловивших его породообразующих процессов, относится к многоэтапному метаморфогенно-гидротермальному классу.

Выводы

Отличительной особенностью золоторудных месторождений докембрийских щитов и, в том числе, Украинского кристаллического щита является длительность, многоэтапность и многостадийность их формирования.

– Ранний этап золотонакопления является предрудным, обусловленным привносом золота в вулканогенно-осадочных процессах, унаследованием его содержания в метаморфических аналогах пара- и ортопоруд и лишь некоторым незначительным золотонакоплением в скарнах и диафторитах с образованием метаморфогенных руд.

– Собственно рудный этап обусловлен постгранитизационными метасоматическими процессами тектоно-магматической активизации с образованием жильных и штокверковых гидротермально-метаморфогенных золото-кварцевых руд.

– Типы месторождений зависят от геодинамики развития и уровня эрозионного среза конкретных мегаструктур, интенсивности и глубинности процессов ТМА.

В Приднепровском блоке вскрыты месторождения, образование которых обусловлено вулканогенными и поствулканическими процессами и низкотемпературным метаморфизмом, возможно, привносом некоторой доли золота из зон более интенсивного метаморфизма. Заключительные этапы золотонакопления связаны с процессами ТМА, образованием золото-кварцевых руд, минеральный состав которых отражает уровень эродированности

тектонизированных зон, вскрывших продукты колчеданной, полиметаллической, реже – сульфосольной стадий пневматолито-гидротермального процесса.

В Ингульском блоке на уровне эрозионного среза вскрыты месторождения, образование которых обусловлено процессами накопления золотосодержащего флиша с последующей концентрацией золота в кварцевых рудах при постмагматических процессах и процессах платформенной активизации.

В Белоцерковско-Одесской межблоковой шовной зоне на уровне эрозионного среза вскрыты месторождения, образование которых обусловлено первичным привносом золота в осадочно-вулканогенных процессах и ранним этапом его незначительной концентрации в скарнах и диафоритах, при метаморфизме гранулитовой фации. Формирование руд обусловлено последующим основным золотонакоплением в постгранитизационных метасоматитах, аплитов-пегматоидных гранитах и продуктах ТМА, представленных редкометальной, колчеданной, реже – полиметаллической стадией.

В качестве региональных прогнозно-поисковых признаков разнотипных месторождений золота, приуроченных к разным мегаблокам и межблоковым шовным зонам, являются площади и участки интенсивного проявления золотонакопления разноэтапных метаморфических, ультраметаморфических и пневматолито-гидротермальных процессов.

В Приднепровском мегаблоке – это осадочно-вулканогенные толщи, повергшиеся поствулканическим процессам пропилитизации, беризитизации, сульфидизации, метаморфизованные в эпидот-амфиболитовой фации. Основными региональными прогнозно-поисковыми критериями медно-молибденовых порфировых руд являются распространение в пределах изученных площадей субвулканических даек и штоков метадацит-порфиров и плагиогранит-порфиров, относимых к солёновской свите позднего архея, а также степень метасоматического изменения (кварц-альбит-слюдистого) указанных пород. К локальным признакам относятся шпировые линзовидные обособления сульфидов железа, вкрапленность самородного висмута и сульфосолей, имеющих вулканогенную природу, а также проявления кварцевой прожилково-вкрапленной минерализации с халькопиритом и ренийсодержащим молибденитом.

В Ингульском мегаблоке региональный поисковый признак – площади развития графит-биотитовых гнейсов амфиболитовой фации, протолитами которых являлись флишевые осадки песчано-мергелистого типа, подвергшиеся метасоматическим ультраметаморфическим процессам. К локальным прогнозным признакам относятся:

тектонизированные контакты пегматоидов и флюидизитовых кварцевых жил с гнейсами, участки проявления гумбеитов и полевошпат-кварцевых метасоматитов.

В Белоцерковско-Одесской межблоковой зоне региональным поисковым признаком являются межглыбовые троговые структуры, выполненные осадочно-вулканогенными гранулитовыми породами бугской серии. К локальным признакам относятся магнезиальные скарны контактов метаультрабазитов и кальцифиров с кремнеземсодержащими породами и кварц-слюдисто-полевошпатовые и существенно кварцевые постультраметаморфические метасоматиты в гнейсах и диафориты по породам фрагментов палеоархейского фундамента.

Региональным признаком для всех типов месторождений являются участки развития продуктов ТМА, минеральный состав которых зависит от разного уровня эрозионного среза зон разломов: менее глубинного – в Приднепровском мегаблоке (полиметаллическая и сульфосольная стадия), среднеглубинного – в Ингульском мегаблоке и наиболее глубинного – в Белоцерковско-Одесской межблоковой шовной зоне (редкометальная и колчеданная стадии).

Руды УЩ относятся к классу метаморфогенно-гидротермальных. Начальные этапы образования бедных руд протекают в условиях диффузионной фильтрации диагенетических, поствулканических и метаморфогенных флюидов; руды основного продуктивного этапа формируются в условиях инфильтрационного потока пневмолито-гидротермальных флюидов с использованием более ранних концентраций золота (рециклином), возможно в виде металлоорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белевцев Я.Н. Метаморфогенное рудообразование. – М.: Недра. – 1979. – С. 275.
2. Буряк В.А. Метаморфизм и рудообразование. – М.: Недра. – 1982. – С.256.
3. Монахов В.С., Синицын В.А., Фомин Ю.А. и др. Золотоносные кварц-карбонат-амфиболовые метасоматиты зеленокаменных структур докембрия Среднего Приднепровья // Геол. журнал, 1994, №3. – С.65-76.
4. Monakhov V.S., Sukach V.V., Kostenko O.V., Malykh M.M. Gold-bearing factors of the Middle Dnieper granite-greenstone Area of Ukrainian Shield (for Sursk greenstone structure) // Минерал. журн. – 1999. – 21. – № 4. – С. 20-31.
5. Коваль В.Б., Коптюх Ю.М., Ярошук М.А., Фомин Ю.А., Лапуста В.Ф. Золоторудные месторождения Украинского щита (Украина) // Геол. рудных месторождений, 1997, №3. – С.229-246.

6. Ярошук М.А., Фомин Ю.А., Кравченко Г.Л., Вайло А.В. Минералого-геохимические типы руд золота месторождений УЩ // Зб. наук. праць Держ. наук. центру радіогеохімії навколишнього середовища, 2000, Вип.2. – С. 93-137.
7. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Лазаренко Е.Е. Генетические типы золотого оруденения архейских зеленокаменных структур УЩ // Мин. журнал, 2003, – 25 – №1. – С.95-103.
8. Бобров О.Б., Сиворонов А.О., Гурський Д.С. Геолого-генетична типізація золоторудних родовищ України. – Сб. Укр. ДГРЗ. – 2004. – 368 с.
9. Таусон Л.В., Гундобин Г.М., Зорина Л.Д. Геохимические поля рудно-магматических систем // Новосибирск : Наука, 1987, 200 с.
10. Фомин Ю.А. Восточно-Юрьевское месторождение золота // Мин. журнал, 1999 – 21 – №4. – С.32-44.
11. Заборовская Л.П., Фомин Ю.А., Покалюк В.В., Сливинский В.М. Минералого-геохимические особенности золотого оруденения Юрьевского месторождения (Украинский щит, Ингульский мегаблок). Сб. научных трудов ИГОС НАНУ, 2016. – Вып. 26. – С. 141-155.
12. Попівняк І.В., Ніколенко А.Є., Пізнюр А.В. та ін. Фізико-хімічні умови та послідовність формування руд Східно-Юріївського родовища. Мінерал. зб. Львів. ун-ту. – 1995. – №48, вип.1. – С. 84-98.
13. Ярошук М.А., Дудар Т.В., Заборовская Л.П. Золотосодержащая минерализация Майского рудопрооявления Побужского района УЩ // Геол. журнал, 1994, №3. – С.50-55.
14. Ярошук М.А., Вайло А.В. Савранское золоторудное поле Голованевской гнейсо-гранулитовой зоны УЩ. – Киев. – 1998. – 64 с.
15. Ярошук М.А., Мельничук О.В., Горяйнов С.В., Вайло А.В. Структурно-вещественный контроль золотоорудения на Капитанском рудопрооявлении Побужского района // Мин. журнал, 1995, №2. – С.29-33.
16. Нечаев С.В. Новое рудопрооявление золота в Побужье. // Геол. журнал, 1992, №4. – С.129-132.

REFERENCES

1. Ya. Belevtsev Metamorfogennoe rudoobrazovanie. [Metamorphogenic ore formation]. / М.: Nedra. – 1979. – S. 275 [in Russian].
2. V. Buryak Metamorfizm i rudoobrazovanie. [Metamorphism and ore formation] / М.: Nedra. – 1982. – S.256 [in Russian].

3. V. Monahov, V. Sinitsin, Yu. Fomin Zolotonosnie kvarts-karbonat-amfibolovie metasomatiti zelenokamennih struktur dokembriya Srednego Pridneprov'ya [Gold-bearing quartz-carbonate-amphibole metasomatites of greenstone structures of the Precambrian of the Middle Dnieper] / Geol. zhurnal, 1994, №3. – S.65-76 [in Russian].
4. V. Monakhov., V. Sukach., O. Kostenko., M. Malykh. Gold-bearing factors of the Middle Dnieper granite-greenstone Area of Ukrainian Shield (for Sursk greenstone structure) / Минерал. журн. – 1999. – 21. – № 4. – С. 20-31 [in English].
5. V. Koval, Yu. Koptyuh, M. Yaroshuk, Yu. Fomin, V. Lapusta. Zolotorudnie mestorozhdeniya Ukrainskogo shchita (Ukraine) [Gold ore deposits of the Ukrainian Shield (Ukraine)] / Geol. rudnih mestorozhdeniy, 1997, №3. – S.229-246 [in Russian].
6. M. Yaroshuk, Yu. Fomin, G. Kravchenko, A. Vaylo. Mineralogo-geohimicheskie tipi rud zolota mestorozhdeniy Ukrainskogo sch'ita [Mineralogical and geochemical types of ores of gold deposits of the Ukrainian Shield] / Zb. nauk. practs Derzh. nauk. centru radiogeohimii navkolishnogo sereдовисcha, 2000, Vip.2. – S. 93-137 [in Russian].
7. Yu. Fomin, Yu Demihov, E. Lazarenko. Geneticheskie tipi zolotogo orudeneniya arheyskih zelenokamennih struktur Ukrainskogo sch'ita [Genetic types of gold mineralization of Archaean greenstone structures of the Ukrainian shield] / Min. zhurnal, 2003, – 25 – №1. – S.95-103 [in Russian].
8. O. Bobrov, A. Sivoronov, D. Gurs'kiy. Geologo-genetichna tipizaciya zolotorudnih rodovisch Ukraïny. [Geological and genetic typification of gold deposits of Ukraine] / Sb. Ukr. DGRZ. – 2004. – 368 s [in Ukrainian].
9. L. Tauson, G. Gundobin, L. Zorina. Geohimicheskie polya rudno-magmaticeskikh sistem [Geochemical fields of ore-magmatic systems] / Novosibirsk : Nauka, 1987, 200 s. [in Russian]
10. Yu. Fomin. Vostochno-Yur'evskoe mestorozhdenie zolota [East Yurievskoye gold deposit] / Min. zhurnal, 1999 – 21 – №4. – S.32-44 [in Russian].
11. L. Zaborovskaya, Yu. Fomin, V. Pokalyuk, V. Slivinskiy. Mineralogo-geohimicheskie osobennosti zolotogo orudeneniya Yur'evskogo mestorozhdeniya (Ukrainskiy schit, Ingul'skiy megablok). [Mineralogical and geochemical features of gold mineralization of the Yuryevsky deposit (Ukrainian Shield, Ingul Megablock)] Sb. nauchnih trudov IGOS NANU, 2016. – Vip. 26. – S. 141-155 [in Russian].
12. I. Popivnyak, A. Nikolenko, A. Piznyur ta in. Fiziko-himichni umovi ta poslidovnist formuvannya rud Shidno-Yuriïvskogo rodovischa.[Physico-chemical conditions and sequence of

formation of ores of the East Yurievskoe deposit] / Mineral. zb. Lviv. un-tu. – 1995. – №48, vip.1. – S. 84-98 [in Ukrainian].

13. M. Yaroshchuk, T. Dudar, L. Zaborovskaya. Zolotosoderzhaschaya mineralizaciya Mayskogo rudoproyavleniya Pobuzhskogo rayona Ukrainського sch'ita [Gold-bearing mineralization of the Mayskoe deposit of the Pobuzhsky field of the Ukrainian Shield] / Geol. zhurnal, 1994, №3. – S.50-55 [in Russian].

14. M. Yaroshchuk, A. Vaylo. Savranskoe zolotorudnoe pole Golovanevskoy gneyso-granulitovoy zoni USCH. [Savran gold ore field of the Golovanevsky gneiss-granulite zone of the Ukrainian shield] / Kiev. – 1998. – 64 s [in Russian].

15. M. Yaroshchuk, O. Melnichuk, S. Goryaynov, A. Vaylo. Strukturno-veschestvenniy kontrol' zolotoorudeniya na Kapitanskom rudoproyavlenii Pobuzhskogo rayona [Structural and substantial control of gold mining at the Kapitan ore-production of the Pobuzhsky district] / Min. zhurnal, 1995, №2. – S.29-33 [in Russian].

16. S. Nechaev. Novoe rudoproyavlenie zolota v Pobuzhie. [New ore occurrence of gold in Pobuzhye] / Geol. zhurnal, 1992, №4. – S.129-132 [in Russian].

МЕТАЛОГЕНІЯ ЗОЛОТА УКРАЇНСЬКОГО КРИСТАЛІЧНОГО ЩИТА

М.О. Ярошук, Ю.О. Фомін, Л.П. Заборовська

М.О. Ярошук, д. г.-м.н., пр.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», marina_yaroshchuk@meta.ua

Ю.О. Фомін, ст.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», yaf1941@gmail.com

Л.П. Заборовська, м.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», larisa-zaborovskaja@rambler.ru

Розглянуто геолого-структурні умови локалізації золоторудних родовищ, що утворилися в різній геодинамічній обстановці Придніпровського, Інгульського мегаблоків та Білоцерківсько-Одеської міжблокової шовної зони Українського щита. Надано аналіз різних геологічних процесів можливої концентрації золота при багатостадійному формуванні Українського щита. Встановлено основні етапи утворення золоторудних родовищ різних типів: передрудний етап – метаморфогенний золото-колчеданний, обумовлений процесами седиментації, вулканізму, метаморфізму та основний рудогенний етап – золото-кварцовий, пов'язаний з ультраметаморфізмом та гідротермальними процесами тектоно-магматичної активізації. Встановлено регіональні й деякі локальні пошукові критерії різнотипних родовищ золота УЩ.

Ключові слова: металогенія золота, архей, нижній протерозой, Український щит, мегаблоки, міжблокові шовні зони, геодинамічна обстановка, рудоутворюючі процеси, родовища золота.

METALLOGENY OF THE GOLD OF THE UKRAINIAN CRYSTALLINE SHIELD

M. Yaroshchuk, Yu. Fomin, L. Zaborovskaya

© Ярошук М.А., Фомин Ю.А., Заборовская Л.П. МЕТАЛЛОГЕНІЯ ЗОЛОТА УКРАЇНСЬКОГО КРИСТАЛІЧНОГО ЩИТА

M. Yaroshchuk D.Sc. (Geol.-Min.), Senior Researcher, State Institution “Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, Kyiv, Ukraine, marina_yaroshchuk@meta.ua

Yu. Fomin., Ph.D. (Geol.), Principal Specialist, State Institution “Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, Kyiv, Ukraine, yaf1941@gmail.com

L. Zaborovskaya. Junior Researcher, State Institution “Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, Kyiv, Ukraine, larisa-zaborovskaja@rambler.ru

The geological and structural conditions of localization of the gold ore deposits formed in different geodynamic conditions of Prydniprovsky and Inguletsky megablocks, and Bilotserkivsky-Odesky inter-block suture zone of the Ukrainian Shield are considered. Various geological processes of possible gold concentration during the multi-stage formation of the Ukrainian Shield have been analyzed. The main stages of the formation of gold ore deposits of various types have been identified: the pre-ore stage is the metamorphogenic gold-pyrite one, caused by the processes of sedimentation, volcanism, metamorphism, and the main ore-bearing stage – the gold-quartz one, associated with ultrametamorphism and hydrothermal tectonic and magmatic activation processes. The regional and some local search criteria for various types of gold deposits have been established.

Key words: gold metallogeny, archaeus, lower Proterozoic, Ukrainian shield, megablocks, interblock seam zones, geodynamic situation, ore-forming processes, gold deposits.

УДК 553.411:550.42:553.2

РОЛЬ ВУЛКАНИЗМА, РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА И ЭПИТЕРМАЛЬНОЙ АКТИВИЗАЦИИ В ЗОЛОТОНАКОПЛЕНИИ В АРХЕЙСКИХ ЗЕЛЕНОКАМЕННЫХ СТРУКТУРАХ ПРИДНЕПРОВЬЯ

Фомин Ю.А. , Заборовская Л.П. , Борисова Н.Н. , Кравчук З.Н.

Фомин Ю.А., канд. г.-м. н., ст. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Киев, Украина, yaf1941@gmail.com
Заборовская Л.П., м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Киев, Украина, larisa-zaborovskaja@rambler.ru
Борисова Н.Н., вед. инж., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Киев, Украина
Кравчук З.Н., вед. инж., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», Киев, Украина

Рассмотрены признаки трёх этапов минерализации архейских золотопоясов Среднего Приднестровья (Украинский щит). С сольфатарно-фумарольной деятельностью вулканогенного этапа связано отложение первичных руд в пропилитах и вторичных кварцитах. Это золото-колчеданная и золото-медно-молибденовая (порфирового типа) рудная минерализация. Влияние метаморфогенного этапа с точки зрения продуктивности объектов было несущественным и определялось интенсивностью регионального метаморфизма. С рециклированием вещества в течение позднего гидротермального этапа связано формирование промышленного оруденения в зонах амфиболовых метасоматитов и листвентито-березитов. Это золото-висмут-теллуриды, золото-железистые, золото-серебро-полиметаллические, а также малосульфидные золото-кварцевые руды.

Ключевые слова: архей, зеленокаменные пояса, золотое оруденение, теллуриды, сульфосоли, изотопный состав, Среднее Приднестровье, Украинский щит.

Введение

Участие процессов вулканизма, регионального метаморфизма и гидротермальной активизации в формировании архейских золоторудных месторождений Сурской и Чертомлыкской зеленокаменных структур Средне-Приднестровской гранит-зеленокаменной области, так или иначе, признается всеми исследователями [1-5]. Роль этих процессов, однако, в силу их сложности и пространственного совмещения остается не вполне выясненной — ранние проявления зачастую затушевываются или даже полностью уничтожаются поздними. Указанное обстоятельство затрудняет использование ряда современных методов исследования минерального вещества, в частности, термобарогеохимических и изотопных, или же приводит к противоречивым результатам, например, при сравнении полученных упомянутыми методами результатов с термодинамическими расчетами [3, 4], следствием чего может быть переоценка либо преуменьшение влияния тех или иных процессов. В то же время, сопоставление этих результатов с геологическим материалом свидетельствует о кажущемся характере противоречий и позволяет установить взаимовлияние и унаследованность всех процессов. Для

удобства разграничения вещественных отложений, связанных с указанными процессами, представляется целесообразным выделить в пределах исследуемых объектов трех этапов минералообразования, а именно: вулканогенно-осадочного, регионально-метаморфогенного и локального гидротермального с соответствующими минеральными сообществами.

Целью настоящей работы, является корректное, по возможности, соотнесение фактов, установленных комплексными (геолого-структурными, минералого-геохимическими, термобарогеохимическими и изотопными) исследованиями с заявленными выше (и признанными большинством исследователей) процессами трёх различных этапов, а также реконструкция на основе этих фактов условий формирования различных минеральных групп этих этапов.

Вулканогенно-осадочный этап

Вулканогенно-осадочное рудообразование пространственно и генетически связано с формированием конкской серии, имеющей сложный полифациальный, близкий к бимодальному состав. С точки зрения рудообразующих процессов важно отметить следующие особенности указанной серии. Вмещают оруденение преимущественно породы нижних частей разреза в участках весьма сложного переслаивания базит-гипербазитовых метазффузивов с прослоями метатиффов дацитового состава, а также парасланцев, кварцито-сланцев и железистых кварцитов с существенной карбонатной составляющей. Эти участки обычно имеют ритмичное строение, выразившееся в последовательной смене (снизу – вверх) туфогенных горизонтов карбонатными и магнетит- и (или) сульфид-содержащими с фациальными переходами в рамках карбонатной, окисной и сульфидной фаций [5]. Такие ритмы перемежаются покровными образованиями исходно толеитового (и местами коматиитового) состава. Другой характерной особенностью серии является наличие субвулканических даек и штоков, имеющих метадацит-плагиогранит-порфировый состав. К ним, в частности, относятся Чкаловский массив Балки Широкой и группа даек Сергеевского месторождения и Балки Золотой [2, 4, 6].

Время становления конкской серии на основании изотопного (U-Pb) изучения цирконов из метатерригенных (кластогенных) пород, плагиогранитов Чкаловского массива и дайковых тел метадацит-порфиров солёновской свиты определяется цифрами от 3200-3160 [7] до 3170-3050 [1] млн. лет. Некоторое омоложение пиритовых руд восточного фланга Сергеевского месторождения (3042 млн. лет, Pb метод, устное сообщение Н.Я. Ященко), вероятно, связано с наложенными процессами, хотя и этот результат свидетельствует о мезоархейском, дометаморфическом, их формировании.

Процессы золотонакопления на этом этапе сводятся к формированию колчеданной (с золотом) минерализации как вполне завершенного генетического типа и различных золотосодержащих сульфидных проявлений в связи с сопровождавшей архейский вулканизм сольфатарно-гидротермальной активностью [1, 3, 5].

Колчеданная (сульфидная) минерализация изучена в пределах Сурской структуры [3, 5]. В аналогичных золотоносных провинциях мира оруденение такого типа установлено, например, в пределах пояса Абитибби на Канадском щите – месторождение Хорн [8]. Являясь одной из наиболее ранних, колчеданная минерализация представлена как сингенетическими, слоистыми обособлениями преимущественно в хемогенно-осадочных отложениях без существенных следов гидротермально-метасоматических изменений, так и эпигенетическими, линзо- и шпирообразными выделениями в туфогенно-осадочных породах, где она сопровождается ореолами околорудных метасоматитов карбонат-хлорит-серпичитового состава и зонами сульфидной вкрапленности переменной мощности.

Сингенетические руды сложены в основном золотоносным пиритом-марказитом, в небольших количествах присутствуют пирротин, халькопирит, сфалерит. Будучи вулканогенно-осадочными продуктами, они обнаруживают связь, в том числе и геохимическую, с фаціальными условиями формирования вмещающих пород, иначе говоря, отражают вулканический, эксгальационный, источник и осадочные условия осаждения вещества. Изотопный состав серы сульфидов (пирита-марказита) в ряду литофаций: карбонатной – сульфидной – туфогенной, последовательно сдвигается в пользу изотопа ^{34}S . Такая закономерность свидетельствует о нарастании в указанном фаціальном переходе восстановительных условий. Подтверждается она значимой отрицательной корреляцией (r) $\delta^{34}\text{S}$ с Mn (-0,56) родохрозитовой составляющей в карбонатах и такой же положительной связью $\delta^{34}\text{S}$ с Ti (0,67) и V (0,70), минералом-концентратором которых является ильменит хлоритовых туфосланцев, а также с Zn (0,55), который может изоморфно входить в состав темноцветных минералов. Золото накапливается преимущественно в породах хемогенного, железисто-кремнистого ряда в условиях сульфидной фации: в среднем 0,2 г/т по сравнению с 0,009-0,065 г/т в породах туфогенно-терригенного ряда. Установлена положительная корреляция: Au с типичными элементами вулканических эксгальаций – As (0,82) и Bi (0,65) и с Ni (0,54), характерным для вулканогенно-осадочных руд, Ni при этом обнаруживает сильную связь с Mn (0,61), а также между Ag, Cu и Sb (0,61-0,86), образующими типично сульфосольную ассоциацию. Серебро также связано с Co (0,68).

Эпигенетические руды представляют собой продукты разгрузки восходящих минерализованных газовой-гидротермальных растворов на путях их подъема. Они имеют более сложный состав. Кроме выше названных минералов здесь по трещинам в пирите развиваются самородный Bi, Sb-Bi и Sb сульфосоли Pb ряда кобеллит – козалит и блеклые руды (тетраэдрит) [9], которые, завершая рудный процесс, носят отчетливо наложенный характер. Геохимически такие руды описываются корреляционно устойчивой ассоциацией: Au, Cu, Zn, Pb, Ag, Bi, As, Sb, B, Co (0,48-0,87), связанной с сульфидообразованием и составляющей основу вулканогенных рудопроявлений. Вариации $\delta^{34}\text{S}$ пирита отражают фракционирование серы с некоторым ее утяжелением по мере интенсификации гидротермально-метасоматического процесса и перераспределения вещества в восстановительных условиях относительно закрытых систем.

Изотопные исследования [5, 6, 10, 11, 12], подтверждая проявление вулканогенно-осадочного минерогенеза, тем не менее, отражают влияние более поздних процессов. Так, дисульфиды Fe характеризуются довольно узким диапазоном значений $\delta^{34}\text{S}$ (‰), как в сингенетических рудах (-0,2...+3,1), так и в эпигенетических (+1,4...+5,2), что присуще колчеданным месторождениям всех регионов мира, независимо от их возраста, включая районы современного вулканогенно-осадочного сульфидообразования. Карбонаты изученных проявлений этого типа представлены Fe доломитом: значения $\delta^{13}\text{C}$ (0...-2,2 ‰), подтверждающие их первично-осадочную природу, возрастают с уменьшением в нем количества сидеритовой молекулы. Однако, $\delta^{18}\text{O}$ этого минерала (+10,8...+15,4 ‰) и изотопно-кислородное сравнение его с карбонатами слабо измененных Fe кварцитов и сланцев свидетельствуют о том, что даже в стратиформных рудах нельзя исключить проявления наложенных процессов. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ исходных карбонатов (кальцита, Fe доломита, сидероплезита) составляют (‰): -5,4...-0,5; +18,0...+23,9. Магнетит сланцев, вмещающих колчеданные руды, по изотопному составу кислорода (+2,4 ‰) вполне соотносится с диапазоном $\delta^{18}\text{O}$ магнетита Fe кварцитов и сланцев (+1,9...+8,5), но особенно он близок к магнетиту в Fe породах рудных участков (+0,6...+4,4; среднее по 5 пробам +2,6). При этом следует учитывать несомненно метаморфическую природу Fe кварцитов, а также тот факт, что изменение эдукта смещает значения $\delta^{18}\text{O}$ магнетита в пользу легкого изотопа.

Региональный метаморфизм накладывает известные ограничения и на результаты определения температурных условий колчеданного рудообразования, вместе с тем вода флюидов, выделенная из кварца и пирита колчеданных руд, при значительном разбросе

значений $\delta^{18}\text{O}$ (-7,1...-1,5 ‰) и δD (-75...+16 ‰) [3] в ряде образцов сохранила присущую вулканогенным термальным водам метеорную природу.

Золоторудные зоны в пропилитах-вторичных кварцитах. Речь идет о важнейших в промышленном отношении Au-Ag-Bi-Te рудах Сергеевского месторождения и Балки Золотой (Сурская структура), а также Au-Fe и Au-Ag-Pb-Zn рудах Балки Широкой (Чертомлыкская структура), относительно генезиса которых имеются расхождения, при том, что всеми исследователями признается их вулканогенное происхождение [1, 3, 6, 11]. Сюда же отнесем Au-Cu-Mo минерализацию, проявления которой распространены повсеместно, но промышленные концентрации встречены в Сурской структуре почти исключительно в связи с субвулканическими телами метадацит-порфиров и плагиогранит-порфиров. В зарубежных аналогах, например, в месторождениях Хемло, Поркьюпайн (Канадский щит) присутствие медно-молибденовой минерализации является обычным [1]. Вообще же тип золотоносных минерализованных зон характерен для многих золотоносных провинций архея [8].

Важнейшим признаком всех вулканогенных проявлений в пределах названных участков является широкое развитие метасоматитов формации пропилитов – вторичных кварцитов, связанных с сольфатарно-фумарольной деятельностью архейских вулканов. В зависимости от состава эдукта они представлены кварц-карбонат-альбит-хлорит-эпидот-клиноцоизитовыми с актинолитом, магнетитом и ильменитом (в базальтоидах) либо кварц-альбит-слюдистыми (серицит, биотит) с хлоритом и карбонатом (в метадацитах и плагиогранит-порфирах) парагенезисами. Этим метасоматитам присущи неравномерность проявления, крайне сложная морфология ореолов без видимой связи с локальной разрывной тектоникой (с хрупкими деформациями) и зональное строение, проявившееся в сочетании околожильных изменений с жильными обособлениями кварца и карбонатов (кальцита, доломита). Формационную принадлежность метасоматитов подтверждает систематический избыток в них алюминия (23-90 в молекулярном количестве), обнаруживаемый при пересчете силикатных анализов измененных кислых вулканитов на нормативно-минералогический состав [3]. Следует подчеркнуть, что эти метасоматиты, включая жильные их фации, несут отчетливые следы более позднего регионального метаморфизма [6].

Рудная минерализация, чаще непромышленная (содержание Au до 0,3-1,0 г/т), в синвулканических метасоматитах представлена широко и разнообразно. Золотоносность меланократовых метасоматитов (пропилитов) связана с вкрапленностью сульфидов – пирита, пирротина, халькопирита, обнаружено также самородное золото в геохимической ассоциации: Au, Cu, Ag, Zn, As, Te, Bi [1]. Интересно отметить наличие в составе магнетита

и ильменита из апобазитовых пропилитов примесей Bi (до 0,43%), Pb (до 0,19%), Co (до 0,09%), Ni, Au, Hg, Ag, Cu, Zn (до 0,04-0,02%) [12]. Наиболее характерной рудной минерализацией в лейкократовых, кварц-альбит-слюдистых метасоматитах (вторичных кварцитах) является вкрапленность пирита, халькопирита и молибденита. Медно-молибденовые с золотом руды представлены кварцевыми жилами, прожилками и линейными штокверками, содержащими пирит, халькопирит, Re-содержащий молибденит, редко – галенит, самородное золото и образуют довольно сложную геохимическую ассоциацию: Au, Mo, Re, Cu, Pb, Bi, W, Mn. Часто они выходят за рамки ограничений субвулканическими фациями или составом эдукта, прослеживаясь в виде зон убогой, слабо золотоносной вкрапленности тонкого пирита. Связь их со становлением выше указанных субвулканических тел кислого состава подтверждается изотопным (Re-Os) возрастом молибденита (3128 млн. лет) [13], имеющего примитивный, т.е. близкий к метеоритному стандарту, изотопный состав серы (-0,9...+2,4‰).

Следует подчеркнуть, что зоны вкрапленного пирита, с пирротинном или без него, особенно широко распространены в метасоматически измененных, туфогенных и туфогенно-терригенных (иногда железисто-кремнистых) породах в области контактов с метавулканиками независимо от их состава. Часто они пространственно сопрягаются с колчеданными образованиями или, при смене состава эдукта, с участками медно-молибденовой минерализации, практически не отличаясь от последних. Важно отметить наличие зон такой вкрапленности на участках проявления Au-Fe, Au-Ag-Pb-Zn и Au-Ag-Bi-Te руд. Представляется возможным параллелизовать эти зоны с так называемыми «пиритовыми фальбандами», по всей вероятности, эманационного происхождения.

В изотопном отношении изучена сера пиритов. Выявлено, что пириты «фальбандов» и Cu-Mo штокверков почти не отличаются от колчеданного пирита (а также молибденита). Например, для пирита вкрапленных и Cu-Mo проявлений значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) равны: -1,5...+2,2; среднее по 26 пробам +0,5 и -0,4...+3,9; среднее по 14 пробам +1,2 соответственно. Тенденция изменения этих значений в ореолах синвулканического метасоматоза, при сравнении пирита околожилных метасоматитов и центральных кварц-карбонат-сульфидных жильных обособлений, как статистически, так и в конкретных переходах, свидетельствует об относительном снижении в этом направлении количества тяжелого изотопа ^{34}S . В целом по выборкам сольфатарно-фумарольных проявлений изотопное соотношение серы пиритов от вмещающих метасоматитов к жильным образованиям варьирует в следующих пределах: -0,6...+3,6; среднее по 16 пробам

+1,25±0,12; и -2,9...+1,4; среднее по 22 пробам -0,2±0,11 соответственно. Указанная тенденция согласуется с представлениями о кислотной (и окислительной) направленности данных метасоматических процессов, во всяком случае, о принадлежности метасоматитов к стадии кислотного выщелачивания (по Д.С. Коржинскому). Содержание Au в пробах выборки также изменяется: от 0,01-0,1 г/т в околожильных метасоматитах до 0,1-1,0 г/т, т.е. на порядок выше, в жилах, особенно в зальбандах последних.

Изотопное сравнение синвулканических метасоматитов с эдуктом по углероду и кислороду карбонатов, а также по кислороду магнетитов показывает типичные для гидротермальных процессов результаты. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ доломита из туфов и жил Балки Широкой равны соответственно (‰): -5,2; +23,9 и -6,0...-4,2; +10,3...+10,5. При сравнении кальцита из подобных образований Балки Золотой получены аналогичные результаты: -5,4; +20,3 и -3,0; +10,7. Для магнетита и ильменита пропилитовой ассоциации в апобазитах Сергеевского участка $\delta^{18}\text{O}$ составляет -1,3...-0,9; среднее по 4 пробам - 1,2 ‰.

Первично вулканогенную (газово-термальную) природу имеет и сульфидно-сульфосольно-теллуридная минерализация, проявленная на всех участках [9, 14]. Для руд Чертомлыкской структуры характерны Sb-сульфосоли Pb, блеклые руды ряда тетраэдрит – фрейбергит, реже – буланжерит, фрейеслебенит в ассоциации с пиритом, арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, самородным Ag, электрумом и самородным Au, как низко-, так и высокопробным [6, 9, 11]. В рудах Сурской структуры группа сульфосолей представлена более разнообразно: Bi-сульфосоли Pb ряда козалиит – канницарит, Sb-Bi сульфосоли Pb ряда кобеллит – козалиит, блеклые руды – теннантит и тетраэдрит, обогащенные Hg. С сульфосолями ассоциируют самородный Bi, халькопирит, пирит, арсенопирит, пирротин, сфалерит, галенит, самородное Au различной пробности, в том числе низкопробное с Hg, а также разнообразные теллуриды. Среди последних определены как теллуриды Ag, Au, Pb – гессит (иногда с Hg), сильванит, алтаит, петцит, так и теллуриды Bi ряда теллуровисмутит – пильзенит. Установленный комплекс минералов весьма характерен для вулканогенных месторождений разного возраста. Показательно в этом отношении сравнение минеральных парагенезисов в системе Au-Ag-Te руд Калгурли, связанных с архейским зеленокаменным поясом Йелгарн, Западная Австралия (аналог исследуемых нами структур) и Ватукоула – месторождение вулканогенного типа миоценового возраста, остров Фиджи [15]. Это сравнение показывает их практически идентичный состав.

Следует подчеркнуть, что исследование состава и взаимоотношений минералов тонких фаз имеет большое генетическое значение. Так, наличие в рудах сростков козалиита с

самородным Ві, галенитом и гесситом, представляющих собой структуры распада твердых растворов, а также отклонение состава козалита в сторону сульфосолей канницаритового ряда позволяет предположить, что козалит и самородный Ві возникли на месте канницарита, который чаще всего образуется как продукт вулканических возгонок [9]. Об этом же свидетельствует близость во времени отложения сульфосолей, теллуридов Au-Ag, самородных Au, Ag и Ві, т.е. минералов, концентрирующих элементы эксгалаций – Ві, Sb, Hg, As, Te, а также очень характерная, постоянная связь этих минералов с Ag, Ві, Те-содержащим галенитом, вместе с которым они осаждались. На эту связь, как и на тенденцию завершения этими минералами рудного процесса в областях проявления разновозрастного вулканизма, указывали многие исследователи [15], которые подчеркивали, что формирование теллуридов в ассоциации с сульфосолями, самородными элементами и карбонатами характеризует заключительные стадии именно близповерхностного процесса, отличающиеся снижением концентрации серы и повышением окислительного потенциала. Это положение согласуется с приведенной выше интерпретацией изменения изотопного состава серы пирита в зонах сольфатарных метасоматитов.

Температура вулканогенного рудообразования может быть определена косвенно, в основном с использованием системы Au-Ag-Te [14, 15]. За верхний температурный предел ассоциации гессит-сильванит-петцит принята температура 315 ± 10 °C [15], причем, согласно экспериментальным данным, этот парагенезис не может быть равновесным с фазой Au, Ag, которая, в свою очередь, устойчива с гесситом и петцитом. Первый из названных парагенезисов проявлен достаточно широко, особенно в рудах Балки Золотой [14], второй же в чистом виде не встречен, хотя присутствует низкопробное золото, а в гессите отмечаются вросстки (реликты?) сильванита. За нижний предел принята температура 145-155°C [15], ниже которой природный гессит неустойчив. Об условиях формирования полиметаллических руд Балки Широкой, так же косвенно, можно судить по присутствию в них фрейеслебенита, если принять его вулканогенную природу [9]. Экспериментально установлено [16], что температура отложения этого минерала изменяется в узком диапазоне, 275-220 °C, при относительно низком давлении небольших глубин.

Изотопный возраст, определенный по свинцу галенитов из рудопроявлений обеих структур, при широких вариациях (3000 млн. лет и меньше [1, 11], чаще всего дает максимальные значения, что, как будет показано ниже, соответствует времени проявления регионального метаморфизма. То есть, период вулканогенного рудоотложения (3128 – 3042, но не позже 3000 млн. лет) хорошо согласуется с возрастом самой вулканогенной серии.

Регионально-метаморфический этап

Породы в пределах изученных зеленокаменных структур метаморфизованы в условиях зеленосланцевой (существенно хлоритовой) и эпидот-амфиболитовой (по Н.Л. Добрецову и др.), фаций, при этом степень изменения, обнаруживая зональность, усиливается от центральных частей структур к их границам [1]. По данным В.С. Монахова, в участках ослабления метаморфизма выявлены не только текстурно-структурные элементы вулканических пород разного состава, а также реликты исходных оливина, пироксена (в ультрабазитах) и кристаллизованного вулканического стекла (в кислых вулканитах). В местах усиления процесса среди сланцев (биотит-хлоритового состава) установлены роговообманковые амфиболиты.

Начальным преобразованием пород могло стать их так называемое «зеленокаменное» перерождение как следствие начавшихся процессов адвекции, которые выразились в прогибании коры под тяжестью преимущественно базитовых толщ и «всплывании» в прибортовых частях формирующихся структур более легких сиалических масс [2]. Максимум регионального метаморфизма совпал с максимальным проявлением адвективных движений, и, соответственно, наиболее сильным разогревом коры, пластическими и хрупкими деформациями, подъемом гранито-гнейсовых куполов и внедрением интрузий плагиогранитов и тоналитов обрамления. В частности, изотопный (U-Pb) возраст цирконов гранитоидных тел обрамления Сурской структуры составляет 3000-2950 млн. лет, что в точности совпадает с изотопным (K-Ar) возрастом метаморфической роговой обманки этой же структуры (3000-2960 млн. лет) [1, 2].

Последствия регионального метаморфизма заметны на всех изученных рудных участках. Так, проявления Балки Широкой пространственно связаны с весьма сложно построенной пачкой типично метаморфогенных пород. Среди них установлены кремнисто-карбонатные (доломит) и кварц-хлорит-мусковитовые (+ эпидот, биотит, магнетит, амфибол куммингтонит-грюнеритового ряда, иногда тальк) парасланцы, а также магнетит-хлорит-карбонатные (сидероплезит-сидерит) железистые кварциты, переслаивающиеся с metabазитами альбит-хлоритовой субфации [6, 11]. Участки Сергеевский и Балка Золотая также характеризуются преимущественным развитием альбит-карбонат-эпидот-хлорит-биотитовых и карбонат-тальковых пара- и ортосланцев, а также хлорит-карбонатных (Fe-доломит) с магнетитом и пиритом кварцито-сланцев. Среди сланцев с постепенными к ним переходами достаточно широко проявлены апобазитовые амфиболиты [1, 4].

Условия метаморфизма оцениваются следующими данными. Температура и давление формирования плагиоклаз-роговообманковых амфиболитов Сергеевского месторождения, по соответствующему геотермометру [4], равны 530-500°C и $(4-6) \cdot 10^8$ Па. Сравнительный анализ диаграмм минеральных парагенезисов системы $\text{CaO} - \text{MgO} - (\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и реальных тальксодержащих ассоциаций участка (в той же работе) дает основание полагать, что в присутствии кальцита тальк устойчив при температуре 430-380°C и давлении $(1-2) \cdot 10^8$ Па. Информативным оказывается и пирротин Сергеевского участка, который по содержанию Fe (46,65 - 49,06 атом. % [10]) соответствует типу метаморфогенного пирротина, сосуществовавшего с пиритом и халькопиритом и формировавшегося в интервале температур 600-420°C, при давлении порядка $1 \cdot 10^8$ Па. Температура, определенная для тех же образцов пирротина по диаграмме равновесия системы $\text{FeS} - \text{S}$, изменяется в пределах от 520 до 400° С. В двух образцах с равновесными пиритом и пирротинном значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) составляют: пирит $+2,6 \pm 0,17$ и $+5,5 \pm 0,5$; пирротин $+2,2 \pm 0,17$ и $+5,1 \pm 0,5$. В обоих сульфидных термометрах температура близка к 600°C. Для Fe кварцитов и сланцев Балки Широкой температура, установленная по изотопно-кислородным соотношениям ($\delta^{18}\text{O}$ ‰) магнетита (+0,6...+2,3) и кварца (+10,4), варьирует в пределах 530-450°C. Приведенные результаты, полученные на основе разных методов исследования, укладываются в диапазон температуры (600-380°C) и давления $(6-1 \cdot 10^8)$ Па, соответствующих условиям зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фациям.

Синвулканические рудно-метасоматические образования повсеместно испытали пластические и хрупкие дислокации, сопровождающие метаморфизм. Показательна в этом отношении зона Au-Ag-Pb-Zn руд Балки Широкой [6]. В всячем боку зоны среди пропилитизированных базитов залегают кварц-альбит-слюдистые с хлоритом породы – по сути вулканогенные метасоматиты фации вторичных кварцитов, связанные с пропилитами постепенными переходами и содержащие кварц-карбонатные жилы и прожилки с пиритом в зальбандах. Эти метасоматические породы отчетливо метаморфизованы, местами превращены в типично метаморфические сланцы. Жильные выделения рассланцеваны и будинированы в направлении, не совпадающем с ориентировкой жил.

Относящиеся к этому же проявлению рудные образования, в том числе метасоматиты, жильные и рудные минералы, также испытали метаморфизм [17]: рассланцевание, становление секущих жил, будинаж, деформации со смещением. Жильный кварц отчетливо структурирован сочетанием тонкой грануляции с системой трещин сланцеватости; некоторые из трещин проявляют весьма характерную для метаморфических процессов

микроплойчатость. Иногда межзерновые трещины выполнены пылевидным, как бы перетертым, силикатным и рудным веществом, оконтуривающим кварцевые гранулы; встречаются и более крупные зерна рудных минералов, напоминающие своей формой остроугольные или округленные обломки. Участками кварц буквально насыщен тонкими минеральными (силикатными) вростками. Флюидные включения в этом фрагменте определены Е.Е. Лазаренко как типично метаморфогенные. Размеры вакуолей (1-3, редко до 7 мкм) не позволяют исследовать их детально. Концентрируются они, в основном, около внутризерновых трещин, как следствие залечивания последних растворами. По-видимому, они имеют гетерогенный состав – газовый (CO₂) или жидкий. В относительно крупных (5-7 мкм) включениях можно различить жидкую, газовую и твердую (кристалл соли) фазы, что свидетельствует о возможном вскипании раствора, например, при резком падении давления. Отметим, что аналогичные (очень мелкие) флюидные включения встречаются на всех золотопроявлениях обеих изученных структур. Температура начала интенсивного газовыделения из проб метаморфизованного кварца и вмещающих его пород, определенная В.И. Блажко методом вакуумной декрипитации, фиксируется четко, увеличиваясь с глубиной от 380 до 500°C, что в целом отвечает названным выше фациям метаморфизма. Этот метод, кроме того, позволяет оценить степень эпитермальной регенерации флюидной системы.

Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S}$, ‰) пирита +1,3...+2,7, среднее +2,0; арсенопирита –4,2 и +3,6; пирротина +3,0; сфалерита +0,5 и галенита +1,2 и +2,3, свидетельствующий о нарушении равновесия в системе сульфидов [18], подтверждает геологические наблюдения о дометаморфическом их происхождении. В противоположность вулканогенным метасоматитам, березиты, контролируемые на этом участке промышленное Au-полиметаллическое оруденение, влияния метаморфизма не обнаруживают.

Гидротермальный этап

Этап гидротермальной активизации отделен от ранних этапов весьма длительным перерывом минералоотложения, который проявлен геологически внедрением в жесткую кору отдельных штокообразных массивов щелочных гранитов с изотопным возрастом 2815-2700 млн. лет [7] и активизацией рудолокализирующих разрывных структур. Подтверждается он и возрастом промышленных золотоносных метасоматических зон. Определения последнего изотопно-свинцовым методом по галенитам дали широкий диапазон значений – от 3000 до 2550 млн. лет [1, 2]. В частности, выделенные нами из Au-Ag-Pb-Zn руд Балки Широкой галениты (3 образца) [6] показали модельный возраст 3000-2800 млн. лет (определения Д.Н. Щербака).

Сформировавшиеся в течение этого этапа руды весьма разнообразны в минералогическом и геохимическом и наиболее важны в промышленном отношении. Объединяет их устойчивая связь с линейными тектоногенными зонами и развитие в пределах этих зон гидротермально-метасоматических околорудно-изменённых пород – амфиболовых, хлорит-альбитовых метасоматитов и лиственито-березитов. Главные типы руд соответствуют перечисленным в составе золоторудных зон вулканогенной природы, за счёт переотложения которых они, очевидно, и сформировались. Морфология рудных тел, минералогический состав и зональность околорудных метасоматитов, а также состав руд достаточно подробно описан в наших более ранних работах [3, 5, 6, 11]. Здесь мы подчеркнем лишь признаки постметаморфической гидротермально-метасоматической активизации этих образований.

Прежде всего, отметим общую специфику околорудных изменений этого этапа. Исходные породы в таких ореолах, включая метасоматиты вулканогенного этапа, испытали ранние хрупкие деформации и преобразованы в альбит-карбонат-эпидот-хлоритовые с биотитом, кварцем и тальком (в случае ультрабазитового эдукта), по сути метаморфические со всеми выше описанными особенностями, сланцы. Метасоматиты гидротермального этапа накладываются на сланцы, наследуя полосчатость и сланцеватость исходных пород, и почти всегда имеют зональное строение. При этом в зависимости от интенсивности наложенного процесса обычно происходит разгерметизация метаморфогенных флюидных включений и регенерация минерального вещества с формированием новой флюидной системы. Состав метасоматитов гидротермального этапа на разных участках может быть различным.

***Au-Ag-Bi-Te* тип руд в амфиболовых метасоматитах** характерен для проявлений золота Сурской структуры. Наиболее распространены здесь кварц-карбонат-амфиболовые метасоматиты, рассматриваемые как поисковый критерий таких комплексных руд не только в названной структуре, но и в некоторых золоторудных районах Западной Австралии и Финляндии [3, 4, 10]. По составу золотопроявления Сурской структуры наиболее близки месторождению Хемло в Канаде. Зональность околорудных ореолов здесь, например, на Сергеевском месторождении, обычно выражена довольно отчетливо со сложно-полосчатым повторением зон: внешней – хлоритолитовой, промежуточной – актинолит-тремолитовой с хлоритом, карбонатом, кварцем, тальком, серицитом и внутренней – кальцит-кварцевой.

Лиственито-березиты и альбит-хлоритовые метасоматиты количественно и качественно уступают амфиболовым метасоматитам, причём по минералогическому составу, строению и зональности они сходны. В лиственито-березитах широко развиты кварц-карбонат-серицитовые парагенезисы, в альбитовых метасоматитах – хлорит и альбит; редкие

выделения образует актинолит-тремолитовый амфибол. То есть, отличия заключаются, по сути, в количественном соотношении главных минералов. Указанные парагенезисы присущи некоторым месторождениям Канады и Бразилии.

Au-Fe и *Au-Ag-Pb-Zn* типы руд в *лиственито-березитах* характерны для Чертомлыкской структуры. Зарубежными аналогами являются месторождения Вубачикве (Южно-Африканский щит) и Хоумстейк (Канадский щит). Поздний метасоматоз на объектах Балки Широкой максимально проявлен в метабазит-кварцитово-сланцевой пачке, которая характеризуется резкой фациальной неоднородностью и интенсивной тектонической нарушенностью. Оба типа руд и околорудных метасоматитов детально описаны нами ранее [6, 11]. Кроме того, сравнение березитов с золото-полиметаллическим оруденением гидротермального этапа с аналогичной минерализацией в пропилитах-вторичных кварцитах вулканогенной природы подробно рассмотрено в работе [17].

Коротко остановимся на зональности гидротермальных березитов. Внешней зоной (фактически эдуктом) здесь служат пропилитизированные базиты и залегающие среди них кварц-альбит-слюдистые с хлоритом и магнетитом (+ ильменит) метасоматиты, которые связаны с прослоями парапорд и дацитовых туфов и содержат кварц-карбонатные жилы и прожилки с пиритом в зальбандах. Метасоматиты, как уже отмечалось, превращены в типично метаморфические сланцы, жильные выделения рассланцеваны и будинированы в направлении, не совпадающем с ориентировкой жил. В кварце внешних частей зоны со следами хрупких деформаций как раз и обнаружены включения, разгерметизированные сухими трещинами, а также мелкие (не более 3 мкм) включения метаморфогенной природы. Эпидот и клиноцоизит здесь сохраняются в виде полуразложенных реликтов, тогда как хлорит начинает проявлять активные границы, альбит образует регенерированные лейсты, а магнетит, наряду с реликтами, новообразованные метакристаллы. Собственно березиты (промежуточная зона) также имеют унаследованный кварц-карбонат-слюдистый с сульфидами состав, но слюды здесь несут более отчетливые следы регенерации – серицит преобразуется в мусковит, в участках повышенной железистости (вблизи горизонтов железистых кварцитов) появляется биотит. Область лейстового альбита определяется составом эдукта, хлорит и магнетит относятся к реликтовым минералам, ильменит замещается сфеном. Катаклаз и дробление березитов постметаморфической фазы дислокаций активизационного типа сопровождаются перекристаллизацией материала с формированием жилообразных зон кварц-карбонатного (Mg – анкерит, Fe – доломит, сидероплезит) состава с мелкочешуйчатым мусковитом в зальбандах, поздним хлоритом,

турмалином, шпинелью и сульфидами (внутренняя зона). В противоположность вулканогенным метасоматитам, березиты, контролирующие на этом участке промышленное золото-полиметаллическое оруденение, влияния метаморфизма не обнаруживают.

Золотоносны линейные и узкие, явно тектоногенные, зоны дробления, более интенсивного на фоне общего тектоно-метасоматического изменения пород, залеченные кварц-карбонат-сульфидным материалом. Рудная минерализация характеризуется последовательным и зональным отложением минералов (от зальбандов к центру): пирит-мельниковит, марказит; кварц, арсенопирит, пирит (метакристаллы в форме кубов, пентагон-додекаэдров, октаэдров и тетраэдров); пирротин, халькопирит, сфалерит, сульфосоли Cu, Pb, Sb, Ag (Ag-тетраэдрит, фрейбергит, буланжерит, фрейеслебенит); галенит. Зональность выражена слабо, имеют место явления телескопирования. Именно к участкам совмещения ранней (кварц-пирит-арсенопирит) и поздних (пирротин-халькопирит-сфалерит; карбонат-сфалерит-халькопирит-сульфосоли + галенит) ассоциаций тяготеет самородное золото (высоко- и низкопробное) и электрум. Последовательность выделения минералов, приблизительно одинаковая для всех типов руд (и на всех золоторудных участках), свидетельствует о формировании и функционировании в течение гидротермального этапа устойчиво регрессивных минералообразующих систем.

Эти системы можно вполне объективно охарактеризовать последовательными рядами минеральных парагенетических ассоциаций как вещественного отображения ступеней минерализации. Золото-серебро-висмут-теллуровые руды включают в себя такой ряд минеральных ассоциаций [3, 10]: дорудные пирротин-халькопиритовая и пирит-мельниковит-марказитовая; ранние золотосодержащие кварц-пирит-арсенопиритовая со структурным золотом и пирротин-халькопирит-сфалеритовая; главная продуктивная, включающая кальцит, шеелит, галенит, сульфосоли Bi и Pb, теллуриды Ag и Au, самородные Au (пробность 695-946) и Bi, и поздняя, содержащая теллуриды Pb и Bi. В золото-железистом типе руд установлены такие последовательно сменяющиеся парагенетические ассоциации [11]: кварц-магнетитовая, золотосодержащая кварц-пирит-арсенопиритовая, пирротин-халькопирит-сфалеритовая и основная продуктивная с карбонатом, самородным золотом (926-971), ферротетраэдритом и галенитом. В золото-полиметаллических рудах выделяются следующие минеральные парагенезисы [6]: кварц-мельниковит-пиритовый; пирит-арсенопиритовый; карбонат-полиметаллический с халькопиритом, сфалеритом, пирротином, тетраэдритом, фрейбергитом, буланжеритом, фрейеслебенитом; золото-серебряный с галенитом, самородными золотом (825-931) и серебром, а также электрумом.

Золотоносность руд различна, но обычно существенно выше в сравнении с таковой вулканогенных ореолов. Среди образований гидротермального этапа наиболее золотоносны зоны, связанные с амфиболовыми метасоматитами. Концентрация золота (при неравномерном его распределении) составляет здесь от 0,5-3 до 100 г/т. К минералам-концентраторам золота, кроме самородной формы с размером выделений от первых до 100 мкм, относятся пилзенит (Au до 4.01 вес. %), сильванит (Au 23.5-24.15 вес. %), петцит (Au 23.6- 24.9 вес. %), а также пирит, содержащий тонкодисперсное золото в количестве до 14 г/т. В геохимическом отношении руды являются комплексными: кроме Au, в них в повышенных концентрациях содержатся Ag, Bi, Pb, Te, а также Sb, Cu, Ni, Co, Mn, W, Mo, As. В золото-железистых рудах содержание золота достигает 20-40 г/т, но чаще составляет первые г/т. Основным минералом-концентратором тонкодисперсного золота является пирит (Au от 4 до 2100 г/т), в повышенных количествах такое золото может присутствовать в других сульфидах, сульфосолях и магнетите. Свободное золото образует включения размером 5-200 мкм в кварце, карбонатах, пирите, пирротине, магнетите. В золото-полиметаллических рудах количество золота достигает 5-8 г/т при высокой концентрации Ag, до 400 – 430 г/т. Тонкодисперсное золото концентрируется в магнетите, сульфидах и сульфосолях, но устойчиво золотоносен только пирит (1-7 г/т). Включения электрума и самородного золота размером от первых мкм до 80 мкм обнаружены практически во всех минералах руд, чаще всего в галените, пирите, кварце. Концентраторами серебра, кроме электрума, являются сульфосоли ряда тетраэдрит – фрейбергит. Главными элементами, кроме Au, являются Ag, Pb, Zn, Sb.

Рудообразование, согласно комплексу исследований [3], происходило в диапазоне P-T условий: 1.2-0.35 МПа и 530-110°C. При этом наиболее высокотемпературным (530-380°C) является кварц-магнетитовый парагенезис, возможно, унаследовавший метаморфогенные условия среды. Собственно рудный процесс начинается с кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации в диапазоне температур от 300-250 до 220-200°C. Поздние сульфиды вместе с карбонатами, сульфосолями и золотом формировались при температуре 260-160°C. Сведения о более высокой температуре кристаллизации теллуридов и фрейеслебениита, являясь косвенными, вероятно, отражают первично вулканогенную природу рудного вещества [9, 14]. Более низкие температуры относятся к пострудным ассоциациям. Судя по полученным для руд Балки Широкой значениям pH (6-7), фугитивности кислорода ($\log f_{O_2}$ от -39 до -38) и активности серы ($\log a_{S_2}$ от -15.7 до -13.4) [15], рудоотложение протекало в

восстановительных условиях из слабощелочных растворов, в которых постепенно возрастало содержание H_2S , CO , N_2 , CH_4 и, возможно, других восстановителей.

Типично гидротермальный, регрессивный характер флюидной системы заключительного этапа охарактеризуем на примере газово-жидких включений в кварце промежуточной и внутренней зон березитов, содержащих золото-полиметаллическое оруденение Балки Широкой [6, 17]. Подчеркнём при этом, что включения в собственно березитах и рудных участках различаются. Первые, более крупные (до 20 мкм), округлой формы, образовались в относительно стабильных условиях периферических частей ореола; гомогенизируются в широком диапазоне температур (420-120°C). Вторые мельче (не более 10 мкм), угловатой формы и с пониженной температурой гомогенизации: 290-110°C, очень редко 340-310°C, при температуре максимальной флюидонасыщенности около 290-210°C. Температура, рассчитанная по изотопно-кислородным отношениям кварц – вода в предположении равновесия, варьирует от 255-220° С в березитах до 230-200°C в рудных частях зон, т.е. подтверждает факт относительного охлаждения системы в период рудообразования. В общем, в системе березитов наиболее широко распространены водно-солевые включения с примесью твердого битумного вещества; химический состав растворов близок к $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, концентрация около 11,5 %. Судя по различиям в температуре гомогенизации и фазовом наполнении сингенетичных включений, при кристаллизации кварца имело место вскипание растворов. Кроме водно-солевых, отмечаются включения с жидким CO_2 , плотность его возрастает от периферии ореола (0,688-0,731 г/см³) к центру (0,755 г/см³), количество таких включений также увеличивается в этом направлении.

Изотопные исследования [6, 10, 11, 12], подтверждая устойчиво регрессивный характер системы, свидетельствуют также о стремлении ее к равновесию. Так, значения $\delta^{18}\text{O}$ (‰) магнетита -1,6...-1,1 в висячем и лежащем боках зоны тяжелее по сравнению с метаморфогенным магнетитом Fe кварцито-сланцев -2,6...-1,5; оцененная по разности $\delta^{18}\text{O}$ кварц – магнетит температура опускается приблизительно до 400-340° С.

Сульфиды (этой же зоны) по $\delta^{34}\text{S}$ (‰) образуют ряд, выдержанный как для ореола в целом [6, 17], так и фрагментарно. Выглядит этот ряд следующим образом: пирит-марказит +2,5; пирротин +1,8; халькопирит +0,7; сфалерит -0,1; арсенопирит -1,7; галенит -4,1. Исходя из приведенных данных, сульфидная система, возникшая как следствие эпитеермальной регенерации, в отличие от системы, испытавшей метаморфизм (см. выше), приближается к последовательности сульфидов в равновесном ряду фракционирования изотопов серы [19], исключение составляет сфалерит.

Важная отличительная особенность березитов зоны обнаруживается при сравнении изотопного состава серы пирита (от периферии к центру). Самые низкие значения $\delta^{34}\text{S}$ (‰) установлены в пирите внешней части ореола, сложенной метаморфизованными синвулканическими метасоматитами (-3,1...+1,9; среднее +0,1), причем пирит с самой легкой серой относится к участку наиболее интенсивного его проявления с кварц-карбонатными прожилками. В березитах промежуточной и собственно рудной зон сера пирита последовательно утяжеляется: +0,3...+2,3; среднее +1,3 и +1,7...+3,9; среднее +2,8. То есть эта тенденция в постметаморфических березитах противоположна той, которая установлена для дометаморфических вулканогенных метасоматитов, что служит свидетельством инверсии условий минералообразования от окислительных к восстановительным.

Среди признаков многоэтапности становления системы отметим ещё один, геохимический: индикаторность магнетита, как одного из сквозных минералов [3, 12]. Состав его, по сути, отражает влияние всей совокупности процессов формирования зоны, включая толеит-коматиитовый (Ti, V, Cr, Co) и тоналитовый (Sn) магматизм, седиментогенез (Mn и, может быть, Pb), эксгальационные процессы (As, Bi, Te) и листовенито-березитовый золоторудный метасоматоз (Au, Ag, As, Pb, Zn, Bi).

Исследование минералогенеза трёх обозначенных этапов обнаруживает в минералах золотопроявлений архея значительное изменение флюидонасыщенности и изотопных соотношений компонентов флюида [19]. На этапе вулканогенно-осадочного минералообразования осадочные породы (и руды в них) несут существенное влияние поровых (морских) вод и карбонатной составляющей; вулканиты, часто измененные до пропицитов и вторичных кварцитов (включая рудные их фации), в большей степени отражают участие в процессах метеорной составляющей. Метаморфизм способствовал «высушиванию» флюидной системы с обогащением остаточной воды дейтерием, особенно в метаосадочных породах. Постметаморфическая регенерация минерального (рудного) вещества протекала в условиях увеличения в составе флюидов роли метеорных вод с преимущественным накоплением протия, хотя ограничителем этой тенденции является интенсивное проявление околорудных березитов-лиственитов и амфиболовых метасоматитов с обилием ОН-содержащих минералов.

Выводы

Изученные в пределах Сурской и Чертомлыкской зеленокаменных структур Украинского щита золоторудные проявления принадлежат к разным генетическим типам, но

занимают вполне определенное положение в геологической истории становления Средне-Приднепровской гранит-зеленокаменной области. Золото-колчеданные руды являются собственно вулканогенными, отложение их обусловлено эксгальационной деятельностью архейских палеовулканов, сопровождавшей формирование бимодальной вулканоплутонической серии. Золото-медно-молибденовые руды (так называемого порфирового типа) связаны со становлением субвулканических интрузий плагиогранит-дацитового состава, т.е. по существу также могут быть отнесены к вулканогенному в широком смысле. Наконец, золото – висмут – теллуриды, золото – железистые, золото – серебро – полиметаллические, малосульфидные золото-кварцевые и (вероятно) другие типы руд в тектоно-метасоматических зонах, имеют более сложную природу, включая процессы всех трёх этапов: во-первых, это формирование первичной синвулканической рудной минерализации, связанное с сольфатарно-фумарольной деятельностью палеовулканов (вулканогенно-осадочный этап); во-вторых, возможное метаморфогенное влияние в зависимости от интенсивности метаморфизма (регионально-метаморфический этап); в-третьих, проявленное на всех участках последующее, типично гидротермальное рециклирование рудного вещества, которое, по-видимому, и привело к формированию промышленного оруденения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Monakhov V.S.* Gold-bearing factors of the Middle Dnieper granite-greenstone Area of Ukrainian Shield (for Sursk greenstone structure) / V.S.Monakhov, V.V. Sukach, O.V. Kostenko, M.M. Malykh // Минерал. журн. – 1999. – 21. №4. – С. 20-31.
2. *Коржнев М.Н.* Геолого-структурные условия и этапы золотонакопления в Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области /М.Н. Коржнев, В.С.Монахов, Ю.А. Фомин, Д.Н. Щербак // Докл.НАН Украины. - 1994.- №10.- С. 87-91.
3. *Фомин Ю.А.* Генетические типы золотого оруденения архейских зеленокаменных структур Украинского щита /Ю.А. Фомин, Ю.Н. Демихов, Е.Е.Лазаренко // Минерал. журн. – 2003. – 25. - №1. – С. 95-103.
4. *Монахов В.С.* Золотоносные кварц-карбонат-амфиболовые метасоматиты зеленокаменных структур докембрия Среднего Приднепровья / В.С. Монахов, В.А.Синицын, Ю.А.Фомин, М.Н. Коржнев, А.Я. Парфенова // Геол. журн.-1994. - №3.-С.65-76.
5. *Фомин Ю.А.* Генетические особенности золото-колчеданных руд Сурской структуры (Украинский щит) / Ю.А. Фомин, М.Н. Коржнев // Докл. АН Украины. - 1993. - №12.- С. 121-126.

6. *Фомин Ю.А.* Золото-полиметаллическое оруденение Балки Широкой (Среднее Приднепровье) / Ю.А.Фомин, Ю.Н. Демихов, Ю.А. Шибецкий, Е.Е. Лазаренко, В.И. Блажко // Минер. журн.- 1996.-18.-№1.- с.74-87.
7. *Щербак Н.П.* Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита / Н.П. Щербак, Г.В.Артеменко, Е.Н. Бартницкий. – Киев: Наук. думка, 1989. – 144с.
8. *Шибецкий Ю.А.* Изотопно-геохимическое сопоставление золоторудных месторождений архейских зеленокаменных поясов / Ю.А. Шибецкий, Ю.А.Фомин, Ю.Н. Демихов // Минерал. журн. – 1997. – 19, №1. – С. 38-50.
9. *Монахов В.С.* Сульфосоли из проявлений золотой минерализации в докембрии Среднего Приднепровья / В.С. Монахов, Ю.А. Фомин, В.А.Синицын // Минерал. журн. – 1995. – 17. - №3. – С. 58-66.
10. *Фомин Ю.А.* Стабильные изотопы S,O,C,H в золотоносных амфиболовых метасоматитах Сурской структуры (Украинский щит) / Ю.А. Фомин, В.С. Монахов, М.Н. Коржнев, В.А. Синицын // Минерал. журн. – 1994. – 16. – №2. – С. 49-55.
11. *Фомин Ю.А.* Золото-джеспилитовое оруденение балки Широкая (Среднее Приднепровье) / Ю.А.Фомин, Л.Т.Савченко, Ю.Н. Демихов, Н.М. Гостяева, Е.Е. Лазаренко Е.Е. // Геол. журн.-1994. - №3.-С.84-95.
12. *Фомин Ю.А.* Природа магнетита золотоносных зеленокаменных структур Среднего Приднепровья (по изотопным и геохимическим данным) / Ю.А. Фомин, Л.Т.Савченко, А.С.Иванов А.С // Минерал. журн. – 1995. – 17. - №3. – С. 67-73.
13. *Stein H.J.* ^{187}Re - ^{187}Os ages for molybdenites from the Maiske and Sergeevske Au deposits, Ukraine / H.J.Stein, R.J.Markey, K. Sundblad // Geophys. J. – 1998. – 20, №4. – Р. 114-117.
14. *Монахов В.С.* Теллуридная минерализация золоторудных проявлений Среднего Приднепровья / В.С. Монахов, Ю.А.Фомин, А.Я. Парфенова // Минерал. журн. - 1998. - 20. - №4. - С.3-16.
15. *Markham N. L.* Synthetic and natural phases in the system Au-Ag-Te / Markham N. L. // Economic Geology. – 1960. – 55, №6. – Р. 1148-1178; №7. Р. 1460-1477.
16. *Ненашева С. Н.* Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените / С.Н. Ненашева. – Новосибирск: Наука, 1975. – 124 с.
17. *Фомин Ю.А.* Два типа рудной минерализации золото-полиметаллического рудопроявления Балки Широкой (Среднее Приднепровье) / Ю.А. Фомин, Ю.Н. Демихов, Е.Е.Лазаренко, В.И. Блажко // Доп. НАН України. – 2007. - № 10 – С. 118-123.

18. *Kajiwarara Y.* Sulfur isotope portioning in metallic sulfide systems / Y. Kajiwarara, H. R. Krouse // Can. J. Earth Sci. – 1971. – 8, №11. – P. 1397-1408.
19. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования / под ред. Смирнова В.И. – Москва: Мир. – 1977. – 597 с.

REFERENCES

1. *V. Monakhov.* Gold-bearing factors of the Middle Dnieper granite-greenstone Area of Ukrainian Shield (for Sursk greenstone structure) / V. Monakhov, V Sukach, O. Kostenko, M. Malykh // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ., 1999, Vol. 21, 4, S. 20-31 [*in English*].
2. *M. Korzhnev.* Geologo-strukturnye usloviya i etapy zolotonakopleniya v Srednepridneprovskoy granit-zelenokamennoy oblasti [Geological and structural conditions and stages of accumulation of gold in the middle of the Dnieper granite-greenstone region] / M. Korzhnev, V. Monahov, Yu. Fomin, D. Shcherbak // Dopovidi NAN Ukraini. – Reports of Sciences Academy of Ukraine, 1994, 10, S. 87-91 [*in Russian*].
3. *Yu. Fomin.* Geneticheskie tipy zolotogo orudneniya arheyskih zelenokamennyh struktur Ukrainskogo shchita [Genetic types of gold mineralization of Archean greenstone structures of the Ukrainian shield]. / Yu. Fomin, Yu. Demihov, E. Lazarenko // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ., 2003 Vol. 25, 1, S. 95-103 [*in Russian*].
4. *V. Monakhov.* Zolotonosnye kvarc-karbonat-amfibolovye metasomatity zelenokamennyh struktur dokembriya Srednego Pridneprovya [Gold-bearing quartz-carbonate-amphibole metasomatites of the Precambrian Middle Dnieper greenstone structures] / V. Monakhov, V. Sinitsin, Yu. Fomin, M. Korzhnev, A. Parfenova. // Geol. zhurn. – Geol. Journ., 1994.3, S. 65-76 [*in Russian*].
5. *Yu. Fomin.* Geneticheskie osobennosti zoloto-kolchedannyh rud Surskoy struktury (Ukrainskiy schit) [Genetic features of gold-pyrite ores of the Sursk structure (Ukrainian shield)] / Yu. Fomin, M. Korzhnev // Dopovidi NAN Ukraini – Reports of Sciences Academy of Ukraine, 1993, 12, S. 121-126[*in Russian*]
6. *Yu. Fomin.* Zoloto-polimetalicheskoe orudnenie Balki Shirokoy (Srednee Pridneprovie) [Gold-polymetallic mineralization of Balka Shirokaya Wide Beams (Middle Dnieper region)] / Yu.A. Fomin, Yu.N. Demihov, Yu.A., Shibeckiy, E.E., Lazarenko, V.I. Blazhko // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ., 1996, Vol.18, 1, S. 74-87 [*in Russian*]
7. *N. Shcherbak.* Geohronologicheskaya shkala dokembriya Ukrainskogo shchita [Geochronological scale of Precambrian of the Ukrainian Shield]. / N.P. Shcherbak, G.V. Artemenko, E.N. Bartnickiy – Kiev: Nauk. Dumka, 1989, 144s [*in Russian*].

8. Yu. Shibeckiy. Izotopno-geohimicheskoe sopostavlenie zolotorudnyh mestorojdeniy arheyskih zelenokamennyh poyasov [Isotope-geochemical collation of gold deposits of Archaean greenstone belts] / Yu. A. Shibeckiy, Yu. A. Fomin, Yu. N. Demihov // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ., Vol., 1997, 19, 1, S. 38-50 [in Russian]
9. V. Monahov. Sulfosoli iz proyavleniy zolotoy mineralizacii v dokembrii Srednego Pridneproviya [Sulfosalts from manifestation of gold mineralization in Precambrian of the Middle Dnieper region] / V.S. Monahov, Yu.A. Fomin, V.A Sinitsyn. // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ., 1995, Vol.17,3, 58-66 [in Russian]
10. Yu. Fomin. Stabilnye izotopy S,O,C,H v zolotonosnyh amfibolovyh metasomatitah Surskoy struktury (Ukrainskiy shchit) [Stable isotopes of S, O, C, H in gold-bearing amphibole metasomatites of the Sura structure (Ukrainian shield)] / Fomin Yu.A., Monahov. V.S., Korzhnev. M.N., Sinitsin V.A // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ. 1994 Vol.16, 2, S. 49-55 [in Russian].
11. Yu. Fomin. Zoloto-dzhespilitovoe orudnenie balki Shirokaya (Srednee Pridneprove) [Gold - jaspilite mineralization of the Arroyo Shyrokaya (Middle Dnieper Region)] / Yu.A. Fomin, L.T. Savchenko, Yu.N. Demihov, N.M. Gostyaeva, E.E. Lazarenko // Geol. zhurn. – Geol. Journ., 1995, 3, S. 84-95 [in Russian].
12. Yu. Fomin. Priroda magnetita zolotonosnyh zelenokamennyh struktur Srednego Pridneprovya (po izotopnym i geohimicheskim dannym) [Nature of magnetite of greenstone gold structures of the Middle Dnieper region (by isotopic and geochemical data)] / Yu.A. Fomin, L.T. Savchenko, A.S. Ivanov // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ., 1995, Vol.17, 3, S. 67-73 [in Russian].
13. H. Stein ^{187}Re - ^{187}Os ages for molybdenites from the Maiske and Sergeevske Au deposits, Ukraine. / Stein H. J., Markey R. J., Sundblad K. // Geophysical Journal, 1998, Vol.20, 4, S. 114-117 [in English].
14. V. Monahov Telluridnaya mineralizaciya zolotorudnyh proyavleniy Srednego Pridneprovya [Telluride mineralization from the gold manifestations of the Middle Dnieper region] / V.S. Monahov, Yu.A. Fomin, A.Ya. Parfenova // Mineral. zhurn. – Mineral. Journ., 1998, Vol.20, 4, S. 3-16 [in Russian].
15. N. Markham Synthetic and natural phases in the system Au-Ag-Te. // Economic Geology, 1960, Vol.55, 6, S. 1148-1178; Vol.55, 7, S. 1460-1477 [in English].
16. S. Nenasheva Eksperimentalnoe issledovanie prirody primesey serebra, surmy i vismuta v galenite [Experimental study of the nature of the impurities of silver, antimony and bismuth in galena] / S.N. Nenasheva – Novosibirsk: Nauka, 1975, 124 s. [in Russian].

17. Yu. Fomin Dva tipa rudnoy mineralizatsii zoloto-polimetallichesкого rudoproyavleniya Balki SHirokoy (Srednee Pridneprove) [Two types of ore mineralization of the Balka Shirokaya gold-polymetallic manifestation (Middle Dnieper region)] / Yu. A. Fomin, Yu. N. Demihov, E. E. Lazarenko, V. I. Blazhko // Dopovidi NAN Ukraini – Reports of Sciences Academy of Ukraine, 2007, 10, S. 118-123 [in Russian].
18. Y. Kajiwaru. Sulfur isotope portioning in metallic sulfide systems / Y. Kajiwaru, H. R. Krouse /Can. Journ. Earth Sci., 1971, Vol 8, 11, S. 1397-1408 [in English].
19. V. Smirnov (Eds.) Stabilnye izotopy i problemy rudoobrazovaniya [Stable isotopes and problems of ore formation] // Moskow: Mir, 1977, 597 s. [in Russian]

ВПЛИВ ВУЛКАНІЗМУ, РЕГІОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФІЗМУ ТА ЕПІТЕРМАЛЬНОЇ АКТИВІЗАЦІЇ У ЗОЛОТОНАКОПИЧЕННІ В АРХЕЙСЬКИХ ЗЕЛЕНОКАМ'ЯНИХ СТРУКТУРАХ НАДНІПРЯНИЩИНИ.

Фомін Ю.О., Заборовська Л.П., Борисова Н.М., Кравчук З.М.

Фомін Ю.О., канд. г.-м. н., ст. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», yaf1941@gmail.com
Заборовська Л.П., м.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», larisa-zaborovskaja@rambler.ru
Борисова Н.М., пров.інж., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,
Кравчук З.М., пров.інж., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Розглянуто ознаки трьох етапів мінералізації архейських золотопроявів зеленокам'яних поясів Середнього Придніпров'я (Український щит). Із сольфатаро-фумарольною діяльністю вулканогенного етапу пов'язаний відклад первинних руд у пропілітах та вторинних кварцитах. Вплив метаморфогенного етапу з точки зору продуктивності об'єктів не є суттєвим і визначається інтенсивністю регіонального метаморфізму. З рециркулюванням речовини стосовно пізнього гідротермального етапу пов'язане формування промислового зруденіння у зонах амфіболових метасоматитів і ліственіто-березитів.

Ключові слова: архей, зеленокам'яні пояси, золоте зруденіння, телуриди, сульфосоли, ізотопний склад, Середнє Придніпров'я, Український щит.

INFLUENCE OF VOLCANISM, REGION METAMORPHISM AND EPITHERMAL ACTIVISATION IN THE GOLD DEPOSITION AT ARCHAEOAN GREENSTONE BELTS OF THE PRIDNEPROVIE AREA.

Yu. Fomin, L. Zaborovskaya, N. Borisova, Z. Kravchuk

Yu. Fomin. Ph.D. (Geol.), Principal Specialist, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

L. Zaborovskaya, Junior Researcher, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", Kyiv, larisa-zaborovskaja@rambler.ru

N. Borisova. Leading Engineer, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

Z. Kravchuk. Leading Engineer, State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

Features of three mineralization stages in Achaean gold deposits at greenstone belts of Middle Dnieper (Ukrainian Shield) are considered. These stages of mineral formation are volcanogenic-sedimentary, regional-metamorphogenic and local hydrothermal ones with corresponding mineral associations. The deposition of primary ores in propilites and secondary quartzites is connected with sulphatar-fumarol activities of volcanic stage. Gold-bearing sulphide (Surskaya greenstone structure – Sergeevskoe deposit) and gold-bearing Cu-Mo porphyry ore mineralizations (Surskaya greenstone structure – Sergeevskoe and Balka Zolotaya deposits) were formed. The influence of metamorphic stage was determined by regional metamorphism intensity (facies of green shales and epidote-amphibolite) and with the point of view of ore productivity was not substantial. The formation of industrial ores in amphibole metasomatites, listvenite-beresites and chlorite-albitite metasomatites is connected with substance recycling during the latest hydrothermal-metasomatic stage. Au-Ag-Bi-Te (Au-sulfosalt-telluride) ores, Au-Fe (Au-magnetite) ores, Au-Ag-Pb-Zn (gold-polymetallic) ores and also Au-quartz, with low- sulphidization, ores were formed (Surskaya greenstone structure – Sergeevskoe and Balka Zolotaya deposits, Chertomlyk greenstone structure – Balka Shyrokaya deposit). The types of mineralization of these three stages differ from each other in the isotope composition sulfur of sulfides, oxygen and carbon of carbonates, as well as oxygen of oxides (magnetite). The sequence of mineralization of the hydrothermal-metasomatic stage at the deposits of the Surskaya and Chertomlyk greenstone structures is almost identical and indicates the proximity of the physical and chemical conditions for the operation of their regressive hydrothermal systems.

Key words: *Archaea, greenstone belts, gold mineralization, tellurides, sulfosalts, isotopic composition, Middle Dnieper Area, Ukrainian Shield.*

УДК 551.242.1 (477.7)

ТОРИЙ-УРАНОВЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ МАНГУШСКОЙ МЕЖБЛОКОВОЙ ЗОНЫ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Осьмачко Л.С., Ярошук М.А.

Осьмачко Л.С., к. г. н., с. н. с., ДУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» osml@ukr.net.

Ярошук М.А. д. г.-м.н., в.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины» marina_yaroshchuk@meta.

Рассмотрены особенности геологического строения и геодинамического развития Мангушской межблоковой зоны. Установлена возможная связь торий-уранового оруденения с конкретными дислокационными структурами и петрологическими процессами. Даны некоторые поисковые критерии торий-уранового оруденения.

Ключевые слова: торий, уран, металлогения, дислокационные этапы, структурные позиции.

Введение

Актуальность проведенных исследований определяется необходимостью расширения сырьевой базы ядерной энергетики Украины, как за счет запасов урана, так и в ближайшем будущем – тория.

Перспективы такого расширения подтверждаются наличием ряда торий-урановых месторождений в наиболее изученном Побужском районе Белоцерковско-Одесской межблоковой шовной зоны (МШЗ) и ряда торий-урановых проявлений в Ингулецко-Криворожской и Орехово-Павлоградской МШЗ. Проведенные ранее исследования указывают на то, что именно особенности геодинамического режима развития межблоковых шовных зон способствуют накоплению тория и урана в кремне-калиевой формации. Таким образом, имеющиеся материалы указывают на целесообразность и необходимость более детального изучения проявлений торий-урановой минерализации в менее изученных межблоковых шовных зонах разных порядков, в частности, Мангушской (Центральноприазовской) зоны Приазовского мегаблока Украинского щита.

Мангушская межблоковая зона (ММЗ) разделяет Восточно-Приазовский и Западно-Приазовский блоки I-го порядка Украинского щита (УЩ). ММЗ имеет субмеридиональное простираие и ограничена с востока Малоянисольским, с запада – Центрально-Приазовским глубинными разломами. Длина ММЗ составляет ~ 100 км, ширина варьирует в пределах 20-50 км [1, 2].

Геологическое строение

ММЗ сложена породами неоархейской центральноприазовской и палеоархейской западноприазовской серий, которые в виде линзоподобных тел размерами от нескольких метров до нескольких километров, субсогласно перемежаются. Центральноприазовская серия сформирована из двух свит (снизу вверх): темрюкской и демьяновской [2, 3]. Темрюкская свита представлена гнейсами гранат-биотитовыми, биотитовыми и графит-биотитовыми с пропластками кварцитов и карбонатных пород. Демьяновская свита сформирована пироксеновыми гнейсами и кристаллическими сланцами, железистыми кварцитами, мраморами и кальцифирами. Породы центральноприазовской серии метаморфизованные в гранулитовой фации, были диафторированы во время протерозойского складкообразования в сопровождении рассланцевания и гранитизации с образованием мигматитов и аплит-пегматоидных гранитов каратюкского и анадольского комплексов. Палеоархейская западноприазовская серия расчленяется на верхнетокмакскую и каинкулакскую толщи [2, 3]. Верхнетокмакская толща сформирована амфибол-двупироксеновыми, диопсид-амфиболовыми, ортопироксен-биотитовыми, двупироксен-биотит-амфиболовыми кристаллическими сланцами и гнейсами, а также амфиболитами, амфиболовыми и биотит-амфиболовыми гнейсами. Каинкулакская толща представлена переслаиванием биотитовых, биотит-амфиболовых гнейсов с прослоями диопсид-амфиболовых, пироксен-магнетитовых кристаллических сланцев, амфиболитов и амфибол-двупироксен-магнетитовых кварцитов, иногда с гранатом. Породы западноприазовской серии гранитизированы и диафторированы под влиянием неоархейских и палеопротерозойских процессов формирования и преобразования пород центральноприазовской серии.

Строение ММЗ усложнено системой разновозрастных и разнонаправленных разломов с образованием меланжа.

Глубина эрозионного среза кристаллического фундамента в пределах ММЗ 17-25 км. Глубина залегания подошвы гранитного слоя ММЗ ~ 12 км; глубина залегания подошвы переходного слоя ~ 32 км; раздела Мохо ~ 40 км [4].

Этапы формирования докембрийского фундамента Мангушской межблоковой зоны

Первый этап развития ММЗ ознаменовался метаморфизмом и мигматизацией толщ, вероятно, осадочно-вулканогенного происхождения, с формированием полосчатости северо-восточного простирания и субвертикального падения (рис. 1). Мощности полосчатости

колеблются от первых сантиметров до первых десятков сантиметров. Полосчатость вещественно представлена биотитовыми гнейсами с амфиболом, иногда с пироксеном, также гранитоидами и плагиоклазовыми гранитоидами. То есть структуры данного этапа проявлены главным образом в метаморфогенных комплексах гранулитовой фации метаморфизма и петрографически соответствуют пироксен-, амфиболсодержащим мигматитам. Их формирование мы привязываем ко времени 3,6-3,4 млрд лет. Время этого этапа в пределах ММЗ не датировано, но за пределами ММЗ известны цифры возраста 3,2-3,56 млрд лет [5].

На макроуровне структуры этапа 1 выражены в виде довольно разобщенных между собой (от нескольких метров до десятков километров) изометрично-линзовидных и каплеподобных блоков-реликтов разнообразных размеров (от нескольких сантиметров до нескольких километров), которые сохранились в пределах более поздних дислокационных образований (рис. 2). Последним соподчинены конфигурация и пространственное размещение таких блоков-реликтов.



Рис. 1а. Фрагмент структур этапа 0-1 – полосчатость северо-восточного простирания (1), задействованная разлинзованием этапа-2 (выделено овалом). План, масштаб – крышечка фотоаппарата; лев. берег р. Берестовой (прав. приток р. Берда), западная часть Мангушской МЗ.

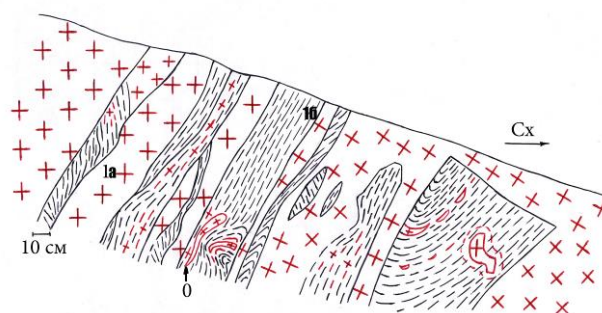


Рис. 1б. То же, что и на рис. 1а в разрезе. Видны реликтовые образования линзо- и каплеподобных форм (0 на рис.) с признаками смещения и прокручивания относительно полосчатости этапа-1 (1 на рис., где 1а – лейкосома гранитоидного состава, 1б – меланосома – биотитовые гнейсы с пироксеном).

Рудное вещество в пределах структур этапа 1 значимых концентраций не формирует, здесь оно содержится в рассеянном виде.

Второй этап развития ММЗ характеризовался структурно-вещественными трансформациями образований предыдущего этапа в Р-Т условиях амфиболитовой фации

метаморфизма. Трансформации заключались во вторичной мигматизации, разлинзовании, рассланцевании в сопровождении диафтореза амфиболитовой фации.

На мезоуровне структуры данного этапа проявлены как в разной мере выраженные теневая полосчатость и развивающиеся по ней вторичная полосчатость, кристаллизационная сланцеватость и разлинзование. Для таких структур характерным является северо-западное простирание, субвертикальное падение и субвертикальное размещение минеральной линейности. Структуры мезоуровня, объединяясь, на макроуровне формируют вязкоразломные зоны северо-западного простирания. Дислокационные образования данного этапа соответствуют породам косивцевской, новогуровской толщ и осипенковской серии, также мафитам гайчурского, сорочинского и гранитоидам добропольского, шевченковского, токмацкого, старобогдановского комплексов, согласно [3]. То есть структуры данного этапа проявлены главным образом в метаморфогенных комплексах амфиболитовой фации метаморфизма, их возраст ~ 2,8 млрд [3, 6]. Структуры этапа-2 содержат в разной мере измененные реликты более древних образований. Границы между ними секущие, в тоже время – постепенные (рис. 2).

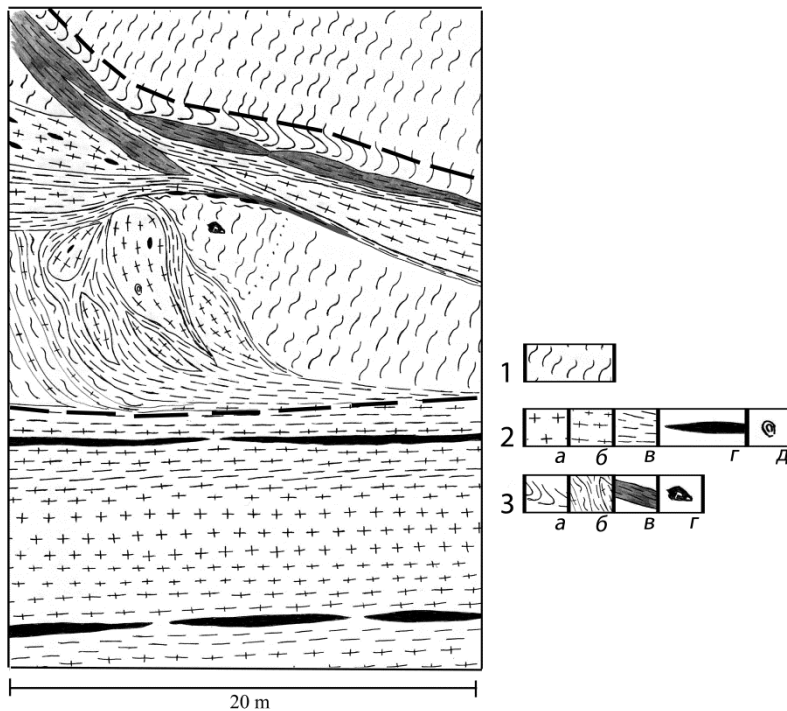


Рис. 2. Фрагмент контакта (очерчен пунктиром) структур этапа-1 с вязко-разломной структурой этапа-2 по короткой оси последней. Зарисовка в плане.

1 – структуры этапа-1; 2 а-д – составляющие вязко-разломной структуры этапа-2: состава лейкократовых гранитоидов (а-в), а – близкие к массивным, б – средней степени разгнейсования, в – интенсивно разгнейсованы, состава полевошпатовых кварцитов (г), реликты субстрата (д); 3 а-г –

составляющие контактной зоны: а – структуры подворота полосчатости этапа-1, б – в разной степени разлинзованные тела этапов 1 – 2, в – реакционные образования между структурами этапов-1 и -2 (вещественно – ожелезненные биотит-амфиболовые гнейсы и гранитогнейсы), г – линзовидные тела пегматоидного строения и состава.

По южной окраине с. Берестовое.

На макроуровне структуры этапа-2 выражены как линзовидные блоки-реликты,

размерами от первых метров до нескольких километров, сохранившиеся в пределах более молодых дислокационных образований. Соответственно [7], структуры этапа-2 сформированы в Бугско-Днепровскую складчатость; согласно [6], это завальевский метаморфический и сумовский метасоматический комплексы.

Третий этап становления кристаллического фундамента ознаменовался структурными и вещественными преобразованиями всех более ранних образований в Р-Т условиях: от эпидот-амфиболитовой до зеленосланцевой фации метаморфизма. Трансформации заключались в разлинзовании, рассланцевании в сопровождении гранитизации.

На мезо- и микроуровнях структуры этапа-3 представлены вторичной сингранитизационной полосчатостью, разлинзованием, гнейсоватостью. Такие структуры формируются в сдвиговых условиях, пульсационно, в Р-Т условиях, близких к солидусным (по [9-11]), вследствие пластического формоизменения минеральных зерен и их агрегатов, синдеформационной перекристаллизации, трансляции. Для структур данного этапа характерным является субвертикальное падение и субгоризонтальное размещение минеральной линейности [6] (рис. 3). Мезоструктуры неравномерно развиты по площади, проявлены с разной интенсивностью и взаимонакладываясь образуют вязкоразломные зоны в целом субмеридионального простирания. Такие зоны состоят из новообразованных и реликтовых геологических тел. Первые из них соответствуют гранитоидам каратюкского, анадольского и каменномогильского комплексов, вторые – породам западно-, центральноприазовской серий и мигматитам по ним.

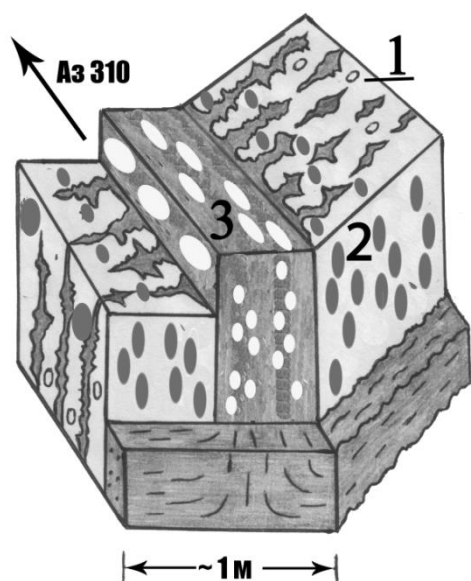


Рис. 3. Взаимоотношения мезоструктур этапов-1 – 3 (1 – 3 на рис.) и размещение их минеральной линейности. Последняя – в виде немасштабных овалов. Правый берег р. Берестовой, возле устья.

Гранитоиды, входящие в состав зон этапа-3 по [2, 3, 8], формировались в две фазы – 2,0 и 1,7 млрд лет. По [6] на время 2,0 млрд лет формируется ладыжинский метаморфический и джулинский мигматитовый комплексы, которые находясь во взаимоотношениях взаимного пересечения, формируют меланжевую зону («каркасный» ороген). При сохранении северо-западной вергентности движений ориентировка и кинематика смещений ветвей ладыжинского меланжа изменяется от надвиговой до право- и левосторонне-взбросо-сдвиговой. Ширина отдельных ветвей меланжа, между реликтовыми блоками (срединными массивами), составляет от десятков до первых сотен километров [6].

Сопутствующие вязкоразломным зонам этапа-3 С-, S- и Т-структуры более высоких порядков, по нашим данным, являются содержащими перспективные U-, Th-носные тела.

1,7 млрд лет назад, по [6], формируется чаусовский метаморфический и долгопристанский мигматитовый комплексы, которые находясь во взаимоотношениях взаимного пересечения, формируют чаусовскую меланжевую зону. Она субмеридионального простирания крутого падения левосторонне-взбросо-сдвиговой кинематики при ширине, в бассейнах рр. Берда и Кальмиус, более 100 км. Внутреннее строение данной зоны представляет собой линзовидно-блоковый меланж тектонических блоков размером от метров до километров, сложенных более древними геологическими комплексами, залегающими в чаусовском матриксе [6].

После 1,7 млрд лет образовавшееся складчатое основание претерпело еще до шести тектоно-магматических активизаций (ТМА) [1, 6, 9]. Они проявились во временные интервалы ~ 1000, 400-350, 260-250, 55-65, 2-5 и 0-2 млн лет назад и реализовались преимущественно как упруго-хрупкие деформации. Сформировались, сравнительно с докембрийскими зонами трансформаций, узкие сети, главным образом меланжа, катаклаза, брекчирования более древних пород, которым часто сопутствуют разного состава метасоматиты [6]. Процессы структурно-вещественных преобразований в пределах ММЗ приведены в таблице.

Современное строение ММЗ можно определить как гибридную дислокационную субмеридиональную макроструктуру (существенно сдвиговую зону), усложненную тектоническим меланжем. Ее становление произошло около 2,0 млрд лет назад, последующими ТМА, структурный план сформированный на отмеченную временную метку, значительно не трансформировался.

Металлогения урана и тория

Металлогения урана и тория отражает возможную их концентрацию в течение нескольких процессов эволюции вещественного состава и структурно-тектонической перестройки осадочно-вулканогенных протолитов пород ММЗ.

Наиболее ранним процессом концентрации в основном тория, в меньшей мере – урана, вероятно, было накопление груботерригенных пород базальных горизонтов центральноприазовской серии, в которых концентрировались кластогенные ториевые (ксенотим, монацит) и торий- и урансодержащие (сфен, циркон) минералы – продукты размыва пород западноприазовской серии. Соответственно представлениям многих исследователей, наиболее ранние концентрации тория унаследованы в метаморфических и ультраметаморфических породах (гнейсах, мигматитах) по груботерригенным протолитам центральноприазовской серии. Такие концентрации приурочены к зонам сочленения фрагментов палеоархея с неоархей-протерозойскими породами.

Эти зоны, как правило, контролируются разломами, по которым уран и торий могли привноситься также в составе глубинных металло-углеродистых комплексов, а также испытывать перекристаллизацию при процессах метаморфизма и диафтореза.

Последующие этапы накопления тория, и большей мере – урана, наблюдались при постультраметаморфических процессах пегматитообразования и процессах ТМА.

Соответственно представлениям, основывающимся на структурно-парагенетическом анализе (по Паталаха Е.И., Горяйнов С.В. и др.) супракрустальные образования западно- и центральноприазовской серий и ассоциирующие с ними гранитоиды претерпели вещественно-структурные преобразования в несколько этапов, что освещено выше. Поэтому и сопутствующие им Th-, U-концентрации подвергались тем же трансформациям, а именно, перемещению, складчатости, ультраметаморфизму, регрессивному метаморфизму, перераспределению вещества в докембрийские этапы эволюции фундамента. Эти преобразованные ранние Th-, U- концентрации обновлялись (возможно, усугублялись) при последующих фанерозойских постультраметаморфических процессах пегматитообразования и ТМА.

Исходя из предполагаемой связи торий-уранового накопления с тектоническими и петрологическими процессами формирования ММЗ, поисковыми критериями их наиболее вероятной концентрации мы считаем следующее. Перспективны на Th-, U- оруденение серпо- и плитоподобные в плане синсдвиговые структуры палеопротерозойского (рис. 4) и фанерозойского возраста.

Таблица.1 Структурно – возрастная шкала дислокационной тектоники центрального Приазовья

Этапы	Процессы структурно-вещественных преобразований	Главенствующие дислокационные структуры	Малые тектонические структуры	Геологическая среда	Возрастные реперы млн лет
неопротерозой	рифтогенез, скалывание и милонитизация	хрупкие разломы и связанные с ними блоковые структуры, рифты	трещины, милониты	В разной мере задействованы все более древние образования, наиболее интенсивно — краевые части докембрийского фундамента	≈600
мезопротерозой	грабено-, горстообразование, катаклаз, брекчирование, милонитизация	грабены, горсты	кливаж, структуры брекчирования и милонитизации		≈1000
палеопротерозой	Диафторез направленный порфиробластез, разлинзование, будинаж	вязкие сингранитизационно-гнейсоватые и кливажные разломы, наследующие простираия более древних образований	полосчатость синтектонического порфиробластеза, гнейсоватость, вязкий кливаж, структуры разлинзования и будинажа, S-складки	центральноприазовская серия и гранитоиды южнокальчицкого, каменногильского комплексов	1900-1700
	ультраметаморфизм вещественная дифференциация в сопровождении ориентированной перекристаллизации	сингранитизационные и кристаллизационно-сланцеватые вязкоразломные зоны субмеридионального простираия	вторичная сингранитизационная полосчатость, разлинзование, гнейсоватость	центральноприазовская серия и гранитоиды каратюкского, анадольского, хлебодаровского комплексов	2000-2200
мезо-неоархей	диафторез вещественная дифференциация в сопровождении вторичной мигматизации, направленной перекристаллизации и вязкой переориентации	кристаллизационно-сланцеватые вязкоразломные зоны и вторичной мигматизации северо-западного простираия	вторичные моноклинали, структуры разлинзования, вторичного расслоения, мигматитовая полосчатость, сланцеватость и гнейсоватость	Центрально- и западноприазовская серии	3200-2600
палеоархей	метаморфизм мигматизация	зоны синтектонической мигматизации	мигматитовая полосчатость северо-восточного простираия	Западноприазовская серия	3400 и более

I Для объяснения генезиса серповидных структур существуют несколько точек зрения, это:

А) – крылья реликтовых синклинальных складок, разрозненных фрагментов метаморфических пород, уцелевших при гранитизации [12]. Такого типа Th-, U-проявления этими авторами установлены в северо-восточной части Первомайской синклинали, в местах ее усложнения складчатостью второго и более высокого порядков.

Б) – периферические зоны обрамления фрагментов западно-приазовской серии, осложненные дисгармонической складчатостью высоких порядков. Именно здесь сосредоточены первичные кластогенные концентрации в терригенно-хемогенных породах, унаследованные при прогрессивном метаморфизме и испытавшие перекристаллизацию при гранитизации и диафторезе в зонах разломов.

На этапе метаморфогенно-ультраметаморфической складчатости концентрация рудогенных элементов наиболее вероятна в прослоях широкополосчатых мигматитов, образовавшихся по грубозернистым хемогенно-терригенным породам, содержащим кластогенные торий- и урансодержащие минералы. Концентрация также более вероятна в межбужинном пространстве дезинтегрированных прослоев метабазитов, куда могла проникать лейкосома из гранитизирующихся прослоев парапород.

В) – серповидные структуры формировались в несколько этапов структурно-вещественных трансформаций фундамента. Окончательно они образуются благодаря вихревидному скручиванию толщ между сдвиговыми плоскостями, поэтому области их выклинивания являются наиболее перспективными [9-11, 13]. Такие серповидные образования занимают позиции S-структур, маркирующих присдвиговые тени давлений в палеопротерозойском структурном рисунке ММЗ. Его становление, по нашим данным, произошло на третьем этапе структурно-вещественной эволюции фундамента в пределах ММЗ. В S-структурах этапа-3 сосредоточены те Th-, U- концентрации, которые формировались одновременно с супракустальными породами западно- и центральноприазовской серий, т.е. совместно с вмещающими прошли одну и ту же историю становления: вместе с ними претерпели структурно-вещественные преобразования в несколько этапов – складчатость, ультраметаморфизм, гранитизацию, регрессивный метаморфизм, перераспределение вещества. Отмеченное подтверждается данными распределения Th и U в гранитоидах и супракустальных образованиях Приазовского мегаблока (рис. 5). Из данных, приведенных на графике, следует, что на фоне уменьшения

содержания Th в супракrustальных образованиях мегаблока (от наиболее древних к наиболее молодым), содержание его, а также U в гранитоидах увеличивается.

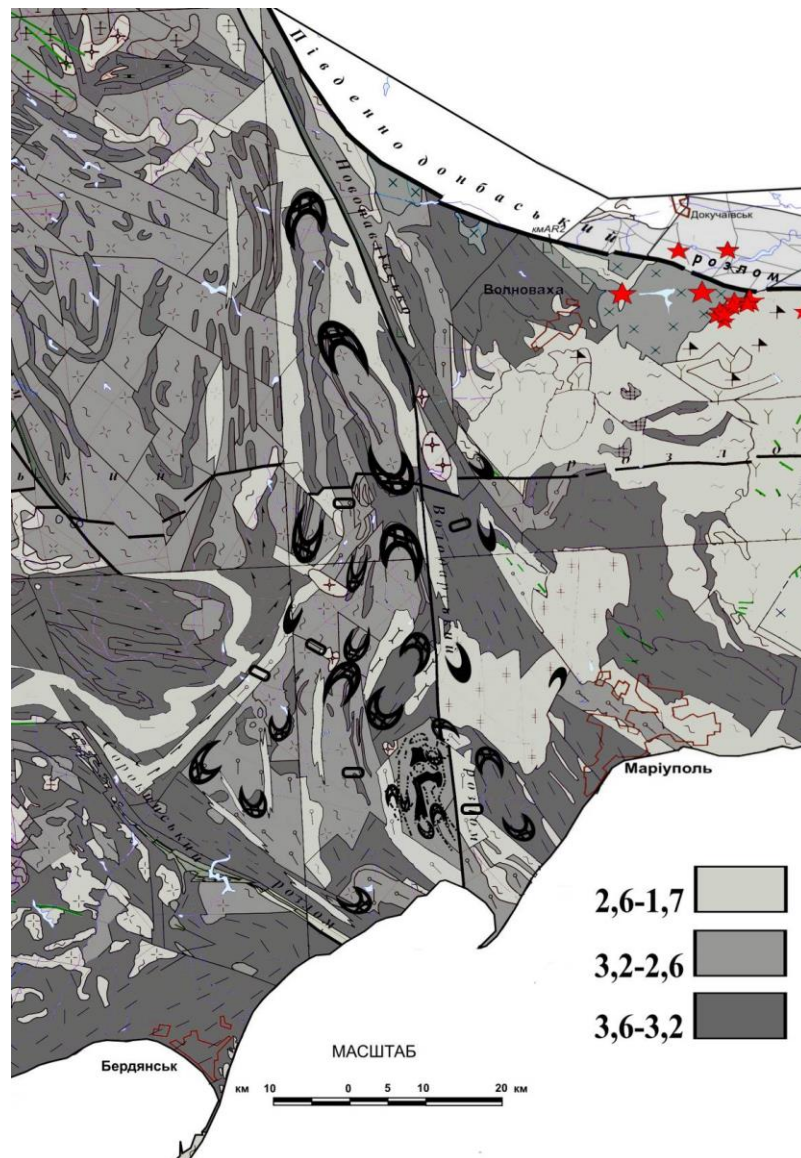


Рис. 4. Карта рудоперспективных структур Мангушской зоны: залитые черным — известные, не залитые и со штриховкой — прогнозные. На основе [2] с привлечением данных [10, 12, 14] и дополнениями авторов. Внизу справа — возрастная шкала в млрд лет.

II Плитоподобные тела, перспективные на торий-урановое оруденение, занимают позиции Т-структур в палеопротерозойском структурном рисунке ММЗ. Они образуются путем заполнения пространства (теней давлений) при растяжении/разобщении геологических тел, сопутствующих сдвигу. То есть, это межбужинные образования, по составу часто соответствующие лейкократовым гранитоидам, кварцитам, пегматитам, кремне-калиевым метасоматитам. В докембрийские этапы становления Т-структур вещество, их заполняющее, было привнесено из сопредельных толщ. В последокембрийское время такие структуры

поновлялись катаклазом, брекчированием и др. продуктами хрупкого деформирования, куда был вероятен привнос рудосодержащих флюидных компонентов извне.

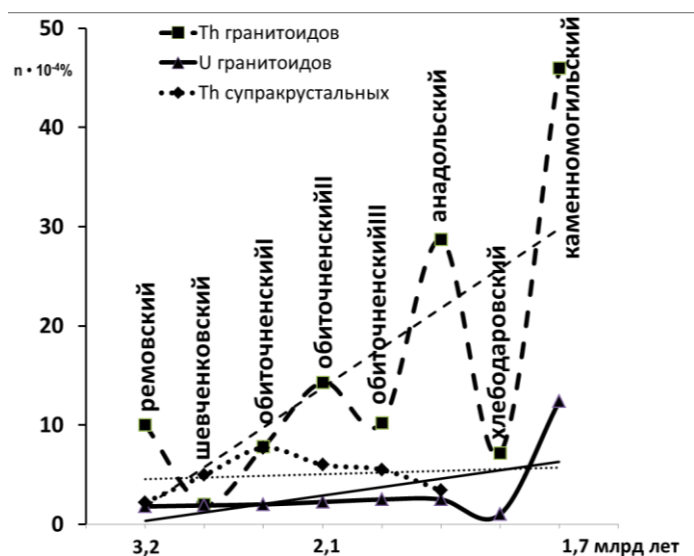


Рис. 5. Изменение содержания U, Th в гранитоидах и супракрустальных образованиях Приазовского мегаблока УЩ в зависимости от их возраста и, соответственно, этапа структурно-вещественных преобразований фундамента (по данным [14]). Над графиками – названия гранитоидных комплексов, прямые линии – тренды содержания.

III Концентрации урана в фанерозое установлены в тектонитах зоны разломов в Октябрьском гранитоидном массиве в северном продолжении ММЗ [15]. На подобные рудопроявления перспективны тектониты ТМА фанерозойского платформенного этапа развития УЩ.

Выводы

Мангушскую межблоковую зону интерпретировано как гибридную дислокационную макроструктуру, формировавшуюся в несколько этапов структурно-вещественных преобразований кристаллического фундамента вследствие существенно сдвиговых деформаций при изменении направлений тектонических напряжений на фоне снижения Р-Т параметров геологической среды. Окончательно зона оформилась в нижнем протерозое, так как в современном структурном рисунке УЩ выражена геологическими телами палеопротерозойского возраста.

Рудные объекты ММЗ всех уровней организации, в частности Th-, U-содержащие, являются закономерными составляющими структурных рисунков соответствующего ранга; содержание U и Th увеличивается с каждой генерацией структурно-вещественных новообразований, тогда как во вмещающих – наоборот, наиболее существенные U-Th концентрации приурочены к S- и Т-структурам палеопротерозойского структурного рисунка. Отмеченное свидетельствует, что U-, Th- рудоперспективные тела прошли ту же историю становления, что и вмещающие. А именно рудное вещество извлекалось из пород

кристаллического основания, преобразовывалось вместе с нерудными компонентами, перемещалось, приобретало новые вещественные и пространственные формы, приспособляясь к соответствующим Р-Т и кинематическим условиям, спровоцированным тектоническими импульсами, которых известно не менее десяти. Первые четыре из них реализовались в вязкопластических условиях (до 1,7 млрд лет назад), другие – в упруго-хрупких.

Поэтому генезис U-, Th-рудных скоплений в пределах ММЗ соответствует тектоно-метаморфическому типу, а U-, Th-содержащие тела занимают определенные структурные позиции (присдвиговые тени давлений) в палеопротерозойском структурном рисунке Мангушской зоны. Такую приуроченность считаем руководящим поисковым критерием.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Круглов С.С.* Тектонічна карта України. Масштаб 1:1 000 000. Пояснювальна записка / Мін-во охорони навколишнього природного середовища України. Державна геологічна служба. – Круглов С.С., Арсірій Ю.О., Великанов В.Я. та ін. – Київ: УкрДГРІ, 2007.
2. *Кічурчак В.М.* Геолого-формаційна карта південно-східної частини УЩ. М 1:500 000 / *Кічурчак В.М., Пігулевський П.Г.* Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. ДГП «УкрГеофізика». ДГЕ «ДніпроГеофізика», 2003.
3. *Єсипчук К.Ю.* Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / *Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М.* та ін. УкрДГРІ. – К., 2004.
4. *Гордиенко В.В.* Украинский щит (Геофизика, глубинные процессы) / *В.В. Гордиенко, И.В. Гордиенко, О.В. Завгородняя* и др. – Киев: «КОРВІН ПРЕСС», 2005. – 210 с.
5. *Швайка І.А.* Автореф. дис. канд. геол. наук. Палеоархейський вік тоналітових гнейсів Західного Приазов'я та етапи їх дислокаційних перетворень / *Швайка І.А.* Київ, ІГМР, 2013, 20 с.
6. *Горайнов С.В.* Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / *Горайнов С.В., Коренев В.В., Аксенов С.В.* и др. – Харьков: Экограф, 2009. – 303 с.
7. *Семененко М.П.* Структурно-петрографическая карта Украинского кристаллического массива / *Семененко М.П.* – Киев: Изд-во АН УССР, 1957. – 77 с.
8. *Щербак Н.П.* Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой) / *Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М.* и др. – Киев: Наук. думка, 2008. – 240 с.

9. *Паталаха Е.И.* Тектонические потоки как основа понимания геологических структур / Паталаха Е.И., Лукиенко А.И., Гончар В.В. – Киев: Феникс, 1995. – 159 с.
10. *Слензак О.И.* Локальные структуры зон напряжений докембрия / Слензак О.И. – К.: Наук. думка, 1984. – 102 с.
11. *Родыгин А.И.* Признаки направления смещения при деформации сдвига / Родыгин А.И. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1991. – 99 с.
12. *Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины* / Ред. коллегия: Я.Н. Белевцев, В.Ю. Фоменко, Б.И. Горошников и др. Авторы: М.Я. Абдулина, Л.И. Авдеева, Д.Е. Айзенберг и др. – Киев: АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. – 763 с.
13. *Гинтов О.Б.* Полевая тектонофизика и ее применение при изучении деформаций земной коры Украины / Гинтов О.Б. – Киев: 2005. – 568 с.
14. Звіт про НДР «Розробка та вдосконалення методологічних засад пошуку, розвідки та оцінки речовинного складу уранових і торієвих руд». Наук. керівники: Г.В. Лисиченко, Ю.Л. Забулонов. Виконавці: В.Г. Верховцев, Р.Я. Бєлєвцев, М.О. Ярошук, М.П. Семенюк, П.І. Діденко, Ю.М. Деміхов, Ю.О. Фомін, К.Г. Сущук, Л.С. Осьмачко та ін. Київ, ДУ «ІГНС НАН України», 2015. 444 с.
15. *Ярошук М.А.* Ураноносность Приазовского блока и Южно-Донбасской приразломной впадины / Ярошук М.А., Мякшило В.Д., Вайло А.В.// Зб. наук. праць «Геохімія та екологія». – Вип.18, 2010. – С. 50-56.

REFERENCES

1. *S. Kruglov.* Tektonichna karta Ukraini. Masshtab 1:1 000 000. Poiasniuvalna zapiska [Tectonic map of Ukraine. Scale 1:1 000 000. Explanatory note] / Min-vo ohoroni navkolishnogo prirodnogo seredovishcha Ukraini. Derzhavna geologichna sluzhba. – Kruglov S.S., Arsirii Yu.O., Velikanov V.Y. – Kiiv: UkrDGRI, 2007 [in Ukrainian].
2. *V. Kichurchak.* Geologo-formatsiyna karta pivdenno-shidnoi chastini UShch. M 1:500 000 [Geological-formation map of south-east part of the US] / Kichurchak V.M., Pigulevsky P.G. Ministerstvo ohoroni navkolishnogo prirodnogo seredovishcha Ukraini. DGP «UkrGeofizika». DGE «DniproGeofizika», 2003 [in Ukrainian].
3. *K. Yesipchuk* Korelyatsiyna khronostratygrafichna skhema rannyyogo dokembriyu Ukrainskogo shchita [Correlation chronostratigraphy diagram of Early Precambrian of the Ukrainian Shield] / K.YU. Yesipchuk, A.B. Bobrov, L.M. Stepaniuk, N.P. Shcherbak. – K.: UkrDGRI, 2004 [in Ukrainian].

4. V. Gordienko. Ukrainsky shchit (Geofizika, glubinnie processi) [Ukrainian Shield (Geophysics, deep processes)] / V.V. Gordienko, I.V. Gordienko, O.V. Zavgorodniaia. – Kiev: «KORVIN PRESS», 2005. – 210 s [in Russian].
5. I. Shvaika Avtoref. dis. kand. geol. nauk. Paleoarheisky vik tonalitovih gneisiv Zahidnogo Priazovia ta etapi ih dislokatsiinih peretvoren [PaleoArchean age of tonalite gneisis of the West Priazovian] / Shvaika I.A. Kiev, IGMR, 2013, 20 s [in Ukrainian].
6. S. Goryainov Metamorficheskie I metasomaticheskie komplekсы Priazovia i Yuzhnogo Donbassa [The metamorphic and metasomatic complexes of Priazovian and southerly Donbass] / Goryainov S.V., Korenev V.V., Aksenv S.V. – Kharkov: "Ekograf", 2009. - 303 s [in Russian].
7. M. Semenenko Strukturno-petrograficheskaia karta Ukrainskogo kristallicheskogo massiva [Structurel-petrografic map of Ukrainian crystalline massif] / Semenenko M.P. – Kiev: Izd-vo AN USSR, 1957. – 77 s [in Russian].
8. N. Shcherbak. Geokhronologiya rannego dokembriya Ukrainskogo shchita (proterozoy) [Geochronology of the Early Precambrian of the Ukrainian Shield (Proterozoic)] / N.P Shcherbak, G.V. Artemenko, I.M. Lesnaya., A.N. Ponomarenko. – Kiev: Nauk. dumka, 2008. - 240 s [in Russian].
9. E. Patalakha. Tektonicheskie potoki kak osnova ponimaniya geologicheskikh struktur [Tectonic flows as a basis for understanding of the geological structures] / E.I. Patalakha, A.I. Lukienko, V.V. Gonchar. - Kiev: Pheniks, 1995. - 159 s [in Russian].
10. O. Slenzak. Lokalnye struktury zon napryazheniy dokemriya [Local structures of the stress zones of the Precambrian] / O.I. Slenzak. - K.: Nauk. dumka, 1984. - 102 s [in Russian].
11. A. Rodygin . Priznaki napravleniya smesheniya pri deformatsyi sdviga [Signs of displacement direction when shear strain] / A.I. Rodygin. - Tomsk: Izd-vo Tomskogo Universiteta, 1991. - 99 s [in Russian].
12. Zakonomernosti obrazovaniia i razmeshcheniia uranuvih mestorozhdenii Ukraini [Patterns formation and localization of uranium deposited of the Ukraine] / Red. kollegiia: Y.N. Belevtsev, V.Y. Fomenko, B.I. Goroshnikov. Avtori: M.Y. Abdulina, L.I. Avdeeva, D.E. Aizenberg. – Kiev: AN USSR, MINGEO SSSR, 1968. – 763 s [in Russian].
13. O. Gintov Polevaia tektonofizika i ee primenenie pri izuchenii deformatsii zemnoi kori Ukraini [Field tectonophysics and its application in the study of deformations of the earth's crust of Ukraine] / Gintov O.B. – Kiev: 2005. – 568 s [in Russian].
14. Zvit pro NDR «Rozrobka ta vdoskonalennia metodologichnih zasad poshuku, rozvidki ta otsinki rehovinnogo skladu uranovih i torievih rud» [Development and improvement of

methodological principles of search, exploration and evaluation of the material composition of uranium and thorium ores] Nauk. kerivniki: G.V. Lisichenko, Y.L. Zabulonov. Vikonavtsi: V.G. Verhovtsev, R.Y. Belevtsev, M.O. Yaroshchuk, M.P. Semenyuk, P.I. Didenko, Y.M. Demihov, Y.O. Fomin, K.G. Sushchuk, L.S. Osmchko. Kiiv, DU «IGNS NAN Ukraini», 2015. 444 s [in Ukrainian].

15. M. Yaroshchuk. Uranonosnost Priazovskogo bloka i Yuzhno-Donbasskoï prirazlomnoi vpadini [Uranium-capacity of the Priazovsky block and the South Donbas near-fault depression] Yaroshchuk M.A., Miakshilo V.D., Vailo A.V. // 36. наук. праць «Геохімія та екологія». – Вип.18, 2010. – С. 50-56 [in Russian].

ТОРІЙ-УРАНОВІ ПРОЯВИ МАНГУСЬКОЇ МІЖБЛОКОВОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Осьмачко Л.С., Ярошук М.О.

Осьмачко Л.С., к. г. н., с. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» osml@ukr.net.

Ярошук М.О. д. г.-м.н., пр.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» marina_yaroshchuk@meta.

Розглянуто особливості геологічної будови і геодинамічного розвитку Мангуської міжблокової зони. Установлено можливий зв'язок торій-уранового зруденіння з конкретними дислокаційними структурами та петрологічними процесами. Надано деякі пошукові критерії торій-уранового зруденіння.

Показано, що структурний малюнок Мангуської зони формувався в декілька етапів структурно-речовинних перетворень кристалічної основи в здвигових умовах. Остаточне його становлення відбулося в палеопротерозої, більш пізні тектонічні порушення суттєво не змінили сформованого на відзначену часову мітку структурного плану.

U-, Th-рудні тіла всіх ієрархічних рівнів є закономірними складовими приздвигових структурних малюнків, вміст U та Th у гранітоїдах збільшується з кожним етапом структурно-речовинних перетворень, у вмісних – навпаки. Найбільш суттєві U-Th концентрації приурочені до S- та T-структур палеопротерозойського структурного малюнку. Тобто, U-, Th-рудні та вмісні тіла пройшли однакову історію становлення – в декілька етапів структурних й речовинних перетворень кристалічної основи. Тому рудоперспективні тіла займають певні структурні комірки в палеопротерозойському структурному малюнку – приздвигові тіні тиску. Таку приуроченість вважаємо за провідний пошуковий критерій.

Ключові слова: торій, уран, металогенія, дислокаційні етапи, структурні позиції.

THE TORIUM-URANIUM OCCURRENCES OF MANGUSH INTERBLOK ZONE OF THE UKRAINIAN SHIELD

L. Osmachko, M. Yaroshchuk

L. Osmachko, Ph.D. (Geol.), Senior Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», osml@ukr.net
M. Yaroshchuk, D.Sc. (Geol.-Min.), Principal Researcher SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine»
marina_yaroshchuk@meta.ua

The peculiarities of the geological structure and geodynamic development of the Mangush interblock zone are considered. Possible connection of the thorium-uranium mineralization with the concrete dislocation structures and petrological processes is established. Some search criteria for thorium-uranium ores are given.

The structural pattern of the Mangush zone was shown to be formed in several stages of the structural-substantial transformations of the crystalline basement under the sheared conditions. Its final formation took place in the Paleoproterozoic, the later tectonic violations did not substantially alter the structure plan on the established timestamp.

The U-, Th-ore bodies of all hierarchical levels are the regular components of the shear structural patterns; the U and Th content in the granitoids increases with each stage of the structural-substantial transformations, while in the host-rocks it decreases. The most significant U-Th concentrations are connected with the S- and T-structures of the Paleoproterozoic structural pattern. Thus, the U- and Th-ore and ore-containing bodies have the same history of formation – in several stages of structural and substantial transformations of the crystalline basis. Therefore, the ore-prospective bodies occupy certain structural positions in the Paleoproterozoic structural pattern – the pre-shift pressure shadows. This affinity is believed to be the leading search criterion.

Key words: *thorium, uranium, metalogeny, structural-substantial transformations, structural patterns.*

УДК 544.128.12

ЧИСЕЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПРОДУКТІВ РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В УМОВАХ ЛАНЦЮГОВОГО ГОРІННЯ

Кукусєва В.В., Забулонов Ю.Л.

Кукусєва В.В. канд. х.н., докторант, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, vitalina.kukueva@gmail.com

Забулонов Ю.Л., д.т.н., член-кореспондент НАН України, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», zabulonov@mail.ru

Шляхом чисельного моделювання проведено дослідження елементарних реакцій, що відбуваються в процесі розкладання фосфорорганічних речовин – інгібіторів ланцюгового горіння. Розраховано енергії активації основних стадій. Показано, що в процесі деструкції досліджуваних молекул, які визнані інгібіторами горіння, утворюються продукти, що можуть зв'язувати активні радикали полум'я і, таким чином, впливати на швидкість горіння. Серед двох розглянутих механізмів інгібування полум'я перевагу віддано механізму Коробейнічева.

Ключові слова: інгібування, квантово-хімічний розрахунок, механізм хімічної реакції, продукти деструкції.

Постановка проблеми і актуальність теми.

Як відомо, майже кожна надзвичайна ситуація, як природного, так і техногенного характеру, супроводжується пожежами. Від ефективності застосованих при гасінні пожеж сил і засобів залежать швидкість ліквідації надзвичайних ситуацій і мінімізація наслідків. Тому розробка нових вогнегасних засобів не втрачає своєї актуальності. Існуючий попит на безпечні інгібітори горіння обумовлений не тільки логікою використання найефективніших доступних сполук, але й тим, що виробництво одного з найбільш широко використовуваних хімічних вогнегасних речовин, хладону 1301 (CF_3Br), було заборонено з 1992 року у зв'язку з його руйнівною здатністю по відношенню до стратосферного озону [1]. Серед альтернативних інгібіторів горіння привертають увагу фосфоровмісні речовини. Інтерес до хімії фосфорорганічних сполук (ФОС), а особливо, до того, як вони розкладаються в полум'ї, викликаний двома причинами. Перша пов'язана зі знищенням токсичних та небезпечних хімічних відходів, включаючи знищення хімічної зброї шляхом спалювання. Друга причина пов'язана зі здатністю деяких ФОС впливати на процеси горіння. Значна кількість випробуваних вогнегасних речовин є ефірами фосфоровмісних кислот [2]. Так, триметилфосфат (ТМФ) $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ більше впливає на швидкість горіння, ніж визнані інгібітори горіння Cl_2 , Br_2 і CCl_4 [3]. Диметил метилфосфонат (ДММФ) $\text{O}=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

приблизно в 40 разів ефективніший за молекулярний азот і більше, ніж у 4 рази ефективніший за хладон 1301 при гасінні полум'я [4]. Однак ДММФ трохи поступається за ефективністю CO₂ [5].

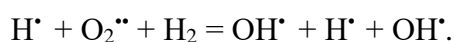
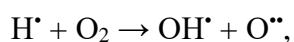
Зменшення інтенсивності полум'я при додаванні ДММФ, яке зазначалося в роботі [6], можна пояснити розглядаючи теплообмін при взаємодії між полум'ям і поверхнею пальника. Так само є незначна зміна у швидкості холодного полум'я (розгалужені ланцюгові реакції) з додаванням ДММФ. Ця різниця означає, що швидкість горіння адіабатичного полум'я суміші з додаванням ДММФ нижче, ніж полум'я без інгібітору або, що загальна швидкість реакції сповільнюється при додаванні ДММФ. Цей висновок узгоджується зі спостереженнями впливу фосфорорганічних сполук на зниження швидкості горіння попередньо перемішаних сумішей метану [7-9].

Незважаючи на те, що фосфорорганічні сполуки мають сільськогосподарське, промислове і військове застосування, знання про продукти їх розкладання вкрай обмежені. Наприклад, основні процеси, що лежать в основі природної та технічної обробки органофосфатів, описані лише на якісному рівні, багато питань щодо механізмів реакцій все ще залишаються невирішеними.

Аналіз досліджень і публікацій.

Літературні дані показують велику кількість ФОС, які дуже ефективно придушують вогонь. Численні дослідження були виконані з рідкими ФОС в змішаному і дифузійному полум'ї в 1960-х роках [10]. Із того часу накопичено велику кількість літератури по застосуванню твердих ФОС в якості інгібіторів полум'я (див. посилання 7 для огляду), а ряд сполук одержали використання як вогнезахисні матеріали і сухі хімічні вогнегасні речовини [8].

Хімічно активні інгібітори горіння змінюють швидкість горіння шляхом каталітичної рекомбінації ключових радикалів полум'я, особливо атомів Н[•] і О^{••} і радикалів ОН[•]. Атоми гідрогену мають особливо важливе значення в поширенні полум'я, оскільки основні реакції розгалуження при ланцюговому поширенні полум'я перебігають за їх участю, наприклад, [11]:



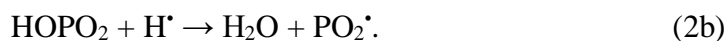
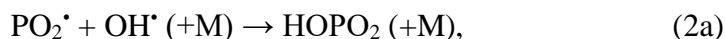
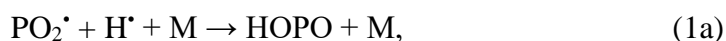
Швидкі елементарні реакції з молекулою інгібітору або продуктами його термічного розкладання зв'язують ці радикали, а видалення будь-якого з них за рахунок рекомбінації,

відповідно, знижує загальну їх концентрацію. Таким чином, рекомбінація радикалів призводить до меншої кількості атомів гідрогену в реакційній зоні, що призводить до зниження розгалуження і зменшення швидкості горіння в цілому [12]. Така поведінка відноситься до відомих галогеновмісних вогнепригнічувачів, таких як HBr та CF_3Br [13, 14] і ФОС, таких як диметилметилфосфонат (ДММФ) [10]. У загальному вигляді схема інгібування ланцюгового горіння може бути зображена наступним чином [4, 13-15]:



де X – активний радикал полум'я (АРП), а In позначає інгібувальну частинку (молекулу інгібітору або продукту її розкладання). Істотним у цих реакціях є те, що має місце не лише захоплення радикалів інгібітором, але і регенерація пастки. Отже, відбувається підсилення ефекту, тому що кожна молекула інгібітору здатна нейтралізувати декілька АРП. Ефективні схеми інгібування представлені двома важливими типами елементарних реакцій: тими, у результаті яких захоплюються активні центри, припиняючи тим самим подальший розвиток ланцюгів, і тими, в яких регенеруються інгібувальні частинки. Загалом, як стверджується в [4], інгібування полум'я є більш чутливим до реакцій регенерації (2), ніж до захоплення радикалів (1).

Суттєвий внесок в розробку механізму інгібувальної дії фосфоровмісних вогнегасних речовин вніс А. Тваровські [16–18]. Було відзначено [17], що каталіз рекомбінації радикалів у полум'ї малою кількістю продуктів горіння фосфіну відбувається завдяки такій послідовності елементарних стадій:



Ця послідовність включає PO_2^* і НОРО як каталізatori, оскільки після повного перебігу реакції кількість цих молекул не змінюється. Перші дві стадії (1a, 1b) каталізують рекомбінацію H^* і OH^* з одержанням H_2 і регенерацію інгібувальних частинок, тоді як четверта стадія (2b) утворює H_2O [16]. Існує чимало доказів у науковій літературі [4, 15 та ін], що вогнегасна дія інших фосфоровмісних сполук, таких як триметил фосфат (ТМФ), диметил-метил-фосфонат (ДММФ), діамонійфосфат також ґрунтується на цих елементарних стадіях. В деяких експериментальних і теоретичних дослідженнях вивчаються властивості

фосфорорганічних сполук (ФОС) як інгібіторів горіння [13, 14], а також механізми їх інгібувальної дії [16-18]. Однак в літературі відсутня однозначна думка щодо особливостей механізму інгібування полум'я ФОС.

Постановка мети і завдань

Аналіз існуючих механізмів перетворення фосфорорганічних речовин у полум'я показав, що експериментатори не можуть дати одностайної відповіді відносно важливих інтермедіатів: CH_3PO_2 або $(\text{HO})_3\text{PO}$. Інше суперечливе питання стосується того, яким чином відбувається деструкція ДММФ – шляхом прямого термічного розкладання, чи має місце взаємодія досліджуваної речовини з активними радикалами полум'я. У зв'язку з цим становить значний інтерес квантово-хімічний аналіз проведених експериментальних і теоретичних досліджень, які присвячені вивченню як деструкції фосфоровмісних сполук, так і механізму їх інгібувальної дії на полум'я.

Метод дослідження.

Із середини 1980-х років обчислювальна хімія була однією зі швидко зростаючих галузей хімічної науки. Чисельні методи надають широкий спектр потужних інструментів для розкриття механізмів складних реакцій за участю фосфорорганічних сполук [7, 8].

Найбільш суворий і послідовний підхід до аналізу механізмів і маршрутів реакцій ґрунтується на використанні неемпіричних методів квантової хімії. В багатьох випадках зручними виявляються модельні підходи, що акцентують увагу на енергетиці перетворення в реакційному вузлі і стереохімії перехідних станів. В даній роботі проведені неемпіричні розрахунки необмеженим методом Хартрі-Фока з використанням базисного набору 6-31G [19] енергетики хімічних перетворень молекули ДММФ за двома відомими механізмами. Як відомо, енергія хімічних зв'язків є однією з найбільш важливих характеристик будь-якої молекули, що визначає її поведінку в реакціях і термічну стійкість речовини; це одна з головних фізико-хімічних величин, необхідних для розв'язання багатьох задач теоретичної і прикладної хімії. У представлений роботі зроблена спроба з'ясувати реальний механізм фосфоровмісних інгібіторів у вогнищі ланцюгового горіння за допомогою квантово-хімічних методів на підставі енергій зв'язків у досліджуваних молекулах. Перш за все, пошук імовірних шляхів деструкції цих речовин, а отже, дослідження міцності зв'язків допоможе з'ясувати, які молекули і радикали будуть присутні при термічному розкладанні досліджуваних молекул. Наступним етапом дослідження буде обчислення енергії

перетворення одних речовин в інші. Таким чином, можна розкрити повний механізм можливих хімічних перетворень при використанні фосфорорганічних сполук для гасіння полум'я. Застосування квантово-хімічних розрахунків у даному випадку є доцільним, оскільки розвиток реакційних ланцюгів у розвиненому полум'ї не залежить від температури. Впливом температурного чинника можна знехтувати.

Основний матеріал і отримані результати

У більшості робіт вважається, що головним чинником вогнегасної ефективності фосфоровмісних речовин є наявність фосфору. Відомо, що термічна стабільність фосфоровмісних сполук змінюється в широкому діапазоні (15-90 ккал/моль) значень повної енергії активації відповідних реакцій розкладання. Вплив швидкості розкладання досліджувався в [12] із використанням кінетики повного розкладання частинок PO_2^\bullet або НОРО шляхом варіювання енергії активації. Показано [12], що при гасінні стехіометричної метано-кисневої суміші, реакції розкладання з енергією активації менше 60 ккал/моль впливають на зменшення швидкості горіння. Енергії активації в 80 ккал/моль ступінь розкладання відповідала 60-70% при максимальній концентрації атомів H^\bullet . Обидві фосфоровмісні сполуки (ДММФ і ТМФ) є структурними аналогами (див. рис. 1) і виявляють подібні інгібувальні властивості.

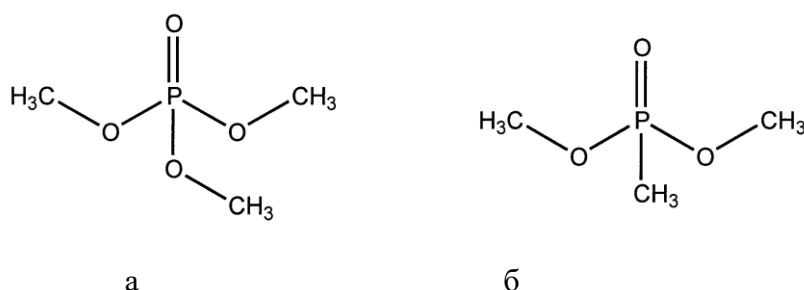


Рис. 1 а) Триметилфосфат (ТМФ); б) Диметилметил фосфонат (ДММФ)

Результати квантово-хімічних розрахунків реакцій за схемою Вернера-Кула [20] (табл. 1) показують значно більшу енергію активації на першій стадії деструкції ДММФ, тоді як утворення фосфоровмісних радикалів PO_2^\bullet , які визнані багатьма дослідниками як активні пастки для АЦП, відбувається з меншою енергією. При віддаленні від пальника або розширенні зони реакції вимірювання [9] узгоджуються з результатами

Як видно із розрахунків елементарних стадій деструкції ДММФ за схемою Вернера-Кула [20] частинка CH_3PO_2 дійсно утворюється з прийнятною енергією деструкції 72,2 ккал/моль (стадія 4 у табл. 1). Але найменшої енергії деструкції потребують реакційні стадії,

які входять до інгібувального циклу Тваровські [16-18]. Необхідно відмітити значну величину енергії на першій стадії прямого розкладання молекули ДММФ (стадія 1 у табл. 1). Коробейнічев і співавт. [6] пояснюють це високою температурою, меншою тепловтратою і більш повним згорянням палива в разі додавання фосфорорганічних речовин.

Коробейнічева і співавт. для триметилфосфату в полум'ї $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 0,1 бар [6].

Таблиця 1. Розрахунок енергій можливих шляхів термічного розкладання ДММФ у водневому полум'ї за схемою Вернера - Кула [20].

№ п.п.	Шлях деструкції	Енергія деструкції, Е, ккал/моль
1.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{OCH}_3) \rightarrow \text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{OCH}_2)\cdot + \text{H}\cdot$	81,6
2.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{OCH}_2)\cdot \rightarrow \text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{H}) + \text{CON}\cdot$	33,9
3.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{H}) \rightarrow \text{OPCH}_3\text{OCH}_3\cdot + \text{H}\cdot$	39,5
4.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{PO}_2 + \text{CH}_3\cdot$	72,2
5.	$\text{HOPo}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2\cdot$	62,8
6.	$\text{HPO}(\text{OH})\text{O}\cdot \rightarrow \text{PO}(\text{OH})_2\cdot$	48,06
7.	$\text{PO}(\text{OH})_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2\cdot$	46,3
8.	$\text{HOPo} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{PO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	6,3
10.	$\text{HOPo}_2 \rightarrow \text{PO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$	18,8

Далі наведено розрахунок реакційної схеми перетворення ДММФ у водневому полум'ї за механізмом Коробейнічева [21-23]. Отримані результати (таблиця 2) показують, що молекула ДММФ взаємодіє з АРП із значно меншою енергією, ніж цього вимагає пряме розкладання цієї сполуки (стадія 1 у схемі Вернера-Кула), що дає підстави припустити більшу ймовірність термічного розкладання сполуки на перших хвилинах подавання вогнегасної речовини до вогнища горіння. Продукти розкладання ДММФ реагують з АРП із значно меншою енергією.

В роботі [23] запропоновано загальний механізм перетворення фосфорорганічних сполук (ФОС) у полум'ї. Показано, що термічне розкладання досліджуваних сполук відбувається шляхом заміщення атомних груп CH_3 і CH_3O радикалами $\text{H}\cdot$ і $\text{OH}\cdot$. Були також визначені кінцеві продукти горіння фосфоровмісних сполук. На відміну від механізму, запропонованого в роботі [23], згідно з результатами наших квантово-хімічних розрахунків (табл. 2), взаємодія ДММФ з атомами гідрогену з утворенням $\text{CH}_3\cdot$ енергетично вигідніша, ніж взаємодія з гідроксильним радикалом, в результаті якого утворюється радикал $\text{CH}_3\text{O}\cdot$. Що стосується інших запропонованих шляхів реакцій перетворення ДММФ, то енергії, отримані нами, корелюють з даними роботи [23].

Автори роботи [21] запропонували включити в механізм деструкції ДММФ кілька первинних стадій, які призводять до утворення сполук $\text{НОРО}(\text{CH}_3)$ (ОСН_3), $\text{НОРО}(\text{ОСН}_3)_2$, $\text{НОР}(\text{CH}_3)(\text{ОСН}_3)_2$, $\text{РО}(\text{CH}_3)(\text{ОСН}_3)$ (ОСН_2). В роботі [22] був застосований ітеративний підхід до розвитку моделі для дослідження поведінки ДММФ в залежності від коливання температури і співвідношення паливо/окисник. На першій стадії було досліджено водневе полум'я при низькій температурі ($T < 1500$). Було показано, що в низькотемпературному полум'ї деструкція ДММФ під впливом атаки радикалами $\text{H}\cdot$ і $\text{OH}\cdot$ переважає піролітичне розкладання [6], як видно (табл. 2), це підтверджується нашими розрахунками. Тиск 50 торр був компромісним, що відображає необхідність в адекватному просторовому рішенні для первинної зони полум'я, а також щоб уникнути проблем, пов'язаних із нестабільністю горіння. Співвідношення водень / кисень $\Phi = 1.4$ обрано для забезпечення басейну АРП, в якому переважають $\text{H}\cdot$ і $\text{OH}\cdot$, щоб мінімізувати вплив реакцій за участю $\text{O}\cdot\cdot$. Враховуючи те, що розвинене горіння відбувається при значно вищій температурі, вважаємо, що ключовою стадією інгібування все ж таки буде піролітичне розкладання фосфоровмісних інгібіторів.

Таблиця 2. Розрахунок енергій шляхів термічного розкладання ДММФ у водневому полум'ї за схемою Коробейнічева [23].

№ п.п.	Елементарні акти взаємодії ДММФ і продуктів деструкції з АЦП	Енергія взаємодії, Е, ккал/моль
1.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2)\cdot + \text{H}_2\text{O}$ $+ \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2)\cdot + \text{H}_2$	35,8 6,3
2.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{OCH}_3\cdot$ $+ \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{CH}_3\cdot$ $+ \text{M} \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\cdot + \text{OCH}_2\cdot$	33,7 25,1 6,3
3.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\cdot + \text{M} \rightarrow \text{O}_2\text{PCH}_3 + \text{CH}_3\cdot$	75,3
4.	$\text{O}_2\text{PCH}_3 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot$	100,4
5.	$\text{OP}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot + \text{M} \rightarrow \text{OPOH} + \text{CH}_3\cdot$	37,7
6.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{M} \rightarrow \text{O}_2\text{PCH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{M} \rightarrow \text{O}_2\text{POCH}_3\cdot + \text{CH}_4$ $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\cdot + \text{OCH}_3\cdot$ $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\cdot + \text{CH}_3\cdot$	50,2 43,9 18,8 43,9
7.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{OH})_3 + \text{CH}_3\cdot$	12,5
8.	$\text{OP}(\text{OH})_3 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{OH})_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	31,2
9.	$\text{OP}(\text{OH})_2\cdot + \text{M} \rightarrow \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{OP}(\text{OH})_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OPOH} + \text{CH}_3\cdot$	31,3 125,5

Якщо проаналізувати обидва механізми (табл. 1, 2), одразу стає помітною значно менша енергія взаємодії на першій стадії у випадку атаки молекули інгібітора радикалом OH^\bullet у механізмі Коробейнічева. Характерне при цьому, що ймовірніше в результаті реакції утвориться молекулярний водень, хоча цілком можливий і перший шлях, коли при взаємодії з двома гідроксильними радикалами утворюється молекула води. Цікаво відмітити, що радикал $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2^\bullet$ взаємодіє як з атомарним киснем, так і з гідроксильним радикалом із досить низькою енергією, але найменшої енергії вимагає рекомбінація його при зіткненні з механічною домішкою М, що дає підстави говорити про доцільність використання кремнезему для підсилення вогнегасної ефективності фосфоровмісних вогнегасних речовин [24].

Відносно низька енергія взаємодії з механічною домішкою спостерігається і на наступних стадіях розкладання ДММФ (стадії 3, 5, 6, 9 в табл. 2). Досить ефективним, згідно наших розрахунків, виявився радикал $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})^\bullet$, який на стадії 6 (табл. 2) рекомбінує з невисокою енергією як при зіткненні з АЦП, так і з механічною домішкою М.

Висновки і перспективи досліджень у цьому напрямі

Отже, проведені квантово-хімічні розрахунки дозволили передбачити основні продукти термічного розкладання досліджуваних речовин, а також імовірні інтермедіати, які утворюються при спалюванні ФОС. Порівняння енергетики розкладання ДММФ за двома найбільш відомими схемами перетворення цієї речовини у вогнищі полум'я показало, що на перших стадіях відбувається пряме термічне розкладання лише при досить високій температурі, отже не слід нехтувати атакою молекули інгібітора АРП. На рівні утворення малих фосфоровмісних радикалів відбувається взаємодія з АРП із значно меншою енергією активації. З цього можна запропонувати використання у якості інгібіторів горіння не всієї речовини, а утворених фосфоровмісних радикалів, можливо у складі інших, менш шкідливих хімічних інгібіторів горіння. Так, було запропоновано [24] іммобілізувати оксиди фосфору на поверхні дисперсного кремнезему. Наступне суперечливе питання відносно інтермедіатів: CH_3PO_2 або $(\text{HO})_3\text{PO}$ в результаті проведеного квантово-хімічного дослідження дістало висновок на користь утворення ортофосфатної кислоти за механізмом Коробейнічева. В цілому, при порівнянні обох запропонованих механізмів результати квантово-хімічного дослідження підтверджують справедливості механізму Коробейнічева і співавторів [6, 21-23].

ЛІТЕРАТУРА

1. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
2. *Tapscott R.E., Mather J.D., Heinonen E.W., Lifke J. L. and Moore T.A.*, Identification and Proof Testing of New Total Flooding Agents: Combustion Suppression Chemistry and Cup Burner Testing, Final Report, NMERI Report No. 97/6/33010, U. S. Department of Defense, Strategic 77 Environmental Research and Development Program and Defense Advance Research Projects Agency, Arlington, Virginia, May 1998.
3. *MacDonald M. A., Jayaweera T.M., Fishe E.M, and Gouldin F.C.* "Inhibition of Non-Premixed Flames by Dimethyl Methylphosphonate," Technical Meeting, Central States Section of The Combustion Institute, 27-29 April 1997, Point Clear, Alabama.
4. *Babushok V. Tsang W.* Influence of Phosphorus-Containing Fire Suppressants on Flame Propagation / V.Babushok, and – Proceedings, Third International Conference on Fire Research and Engineering. – Chicago, Illinois. – 4–8 October 1999. – PP. 257–267.
5. *Linteris G.T.* Suppression of Cup-Burner Diffusion Flames by Super-Effective Chemical Inhibitors and Inert Compounds / Halon Options Technical Working Conference: Int. conf. 24–26 April 2001 – Albuquerque, New Mexico, 2001. – P.178.
6. *Korobeinichev O.P. Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. and Chernov A.A.* Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH₄ or H₂ in O₂ and Ar // Combustion and Flame. – 2001. – V. 125, 1–2. – PP. 744–751.
7. *Michalkova A.A, Leonid Gorb and Jerzy Leszczynski.* Quest for efficient methods of desintegration of organophosphorus compounds: modelling adsorption and decomposition processes // Ch. 16, in "Modeling Adsorption and Decomposition Processes", in book: Molecular Materials with Specific interactions – Modeling and design,(Ed.) W.A.Sokalski. – 2007. – 598 p.
8. *Кукуєва В.В., Водяницький О.О., Руга Т.М.* Екологічні аспекти дослідження фосфорорганічних речовин // Екологія та освіта: актуальні проблеми природокористування в умовах наростаючих ризиків техногенних катастроф: Міжн. наук.-техн. конф., 19–20 квітня 2012 р.: тез. доп. – Черкаси, 2012. – С. 214–216.
9. *Nogueira M.F.M., Fisher E.M.* Effect of Dimethyl Methylphosphonate on a Premixed CH₄/O₂/Ar Flame // presented for the Joint US Section Meeting: The Combustion Institute, Washington, D. C. – March, 1999.

10. Wainer R.T., McNesby K.L., Daniel R.G., Miziolek A.W., Babushok V.I., Experimental and Mechanistic Investigation of Opposed-Flow Propane/Air Flames by Phosphorus-Containing Compounds. /Halon Options Technical Working Conference HOTWC-2000, 2000, Albuquerque.
11. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / М.: Изд-во АН СССР. – 1958. – 686 с.
12. Jayaweera T.M., Milius C.F., Pitz W.J., Westbrook C.K., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Rybitskaya I.V., Curran H.J. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. – Combustion and Flame, 140, (2005) 103-115
13. Westbrook C.K. Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / Proc. Combust. Inst. – 1982. – V. 19. – P. 127.
14. Westbrook C.K. Numerical Modeling of Flame Inhibition by CF₃Br / C.K.Westbrook. – Combust. Sci. Technol. – 1983. – V. 34. – PP. 201–225.
15. MacDonald, M.A.; Gouldin, F.C.; Fisher, E.M. Temperature dependence of phosphorus- based flame inhibition / *Combustion and flame* 124(4), 2001, pp. 668-683
16. Twarowski A. The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H+OH recombination // Combust. Flame.-1984.- V. 94. – P. 91-107.
17. Twarowski A. Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set //Combust. Flame.- 1995. – v.102. – P. 41-54.
18. Twarowski A. The temperature dependence of H+OH recombination in phosphorus oxide containing post- combustion gases // Combust. Flame. – 1996. – V.105. – P.407-413.
19. Granovsky A.A. URL [http: // classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html) GAMESS PC.
20. Werner J.H., Cool T.A. Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen/Oxygen Flame // Combust. Flame. – 1999. – V. 117 – PP. 78–98.
21. Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Ильин С.Б. Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородно-кислородных пламенах // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т.33, № 3. – С. 32–48.
22. Korobeinichev O.P. Ilyin S.B., Mokrushin V.V. and Shmakov A.G. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂ flame studied by molecular beam mass spectrometry // Combust. Sci. Technol. – 1996. – V. 116. – P.51–67.
23. Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Shvartsberg V.M. and Chernov A.A.. The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames – I: Quantitative Determination of Final Phosphorus-

containing Combustion Products Composition in Hydrogen-Oxygen Flame // *Combust. Flame.* – 1999. – 118. – PP. 718–726.

24. Пат. №39937 Україна, А62D 1/00. Застосування високодисперсного фосфоровмісного кремнезему к активної основи для вогнегасних порошків багатоцільового призначення / В.В. Кукуєва, В.М. Богатирьов, В.В. Лобанов. – Заявл. 12.06.2008; Опубл. 25.03.2009; Бюл. № 6. – 4 с.

REFERENCE

1. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html> [in English].
2. R. Tapscott, J. Mather, E. Heinonen., J. LifkeL. and T Moore Identification and Proof Testing of New Total Flooding Agents: Combustion Suppression Chemistry and Cup Burner Testing, Final Report, NMERI Report No. 97/6/33010, U. S. Department of Defense, Strategic 77 Environmental Research and Development Program and Defense Advance Research Projects Agency, Arlington, Virginia, May 1998 [in English].
3. M. MacDonald., T. Jayaweera, E. Fisher and F. Gouldin, “Inhibition of Non-Premixed Flames by Dimethyl Methylphosphonate,” Technical Meeting, Central States Section of The Combustion Institute, 27-29 April 1997, Point Clear, Alabama[in English].
4. V. Babushok W. Tsang Influence of Phosphorus-Containing Fire Suppressants on Flame Propagation / V.Babushok, and– Proceedings, Third International Conference on Fire Research and Engineering. – Chicago, Illinois. – 4–8 October 1999. – PP. 257-267 [in English].
5. G. Linteris Suppression of Cup-Burner Diffusion Flames by Super-Effective Chemical Inhibitors and Inert Compounds / Halon Options Technical Working Conference: Int. conf. 24–26 April 2001 – Albuquerque, New Mexico, 2001. – P.178 [in English].
6. O. Korobeinichev, T. Bolshova, V. Shvartsberg and A. Chernov Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH₄ or H₂ in O₂ and Ar // *Combustion and Flame.* – 2001.– V. 125, 1–2. – PP. 744–751 [in English].
7. A. Michalkova, L. Gorb and J. Leszczynski. Quest for efficient methods of desintegration of organophosphorus compounds: modelling adsorption and decomposition processes // Ch. 16, in “Modeling Adsorption and Decomposition Processes”, in book: Molecular Materials with Specific interactions – Modeling and design,(Ed.) W.A.Sokalski. – 2007. – 598 p [in English].
8. V. Kukueva, O. Vodjanizkij, T. Riga Ekologichni aspekty doslidgennja phosphor-organichnykh rehovyn // *Ekologija ta osvita: aktualni problem pryrodokorystuvannja v umovach narostajuchych*

ryzykiv technogennych katastrof. [The ecology aspects of phosphorus containing substances research] // Ecology and education: actual problems using of nature in the increasing risks of technical catastrophes conditions, Int. Conf. April 19-20, Abstracts. – Cherkassy, 2012. – P.214—216] [in Ukrainian].

9. M.F. Nogueira, E. Fisher. Effect of Dimethyl Methylphosphonate on a Premixed CH₄/O₂/Ar Flame // presented for the Joint US Section Meeting: The Combustion Institute, Washington, D. C. – March, 1999 [in English].

10. R. Wainer, K. McNesby, R. Daniel, A. Miziolek., V. Babushok Experimental and Mechanistic Investigation of Opposed-Flow Propane/Air Flames by Phosphorus-Containing Compounds. /Halon Options Technical Working Conference HOTWC-2000, 2000, Albuquerque [in English].

11. N. Senemov O nekotorych problemach chimicheskoy kinetiki i reakzionnoj sposobnosti / M.: AN SSSR. – 1958. – 686 p. [About some problems of chemical kinetics and reactivity] [In Russian].

12. T. Jayaweera, C. Milius, W. Pitz, C. Westbrook, O. Korobeinichev, V. Shvartsberg, A. Shmakov, I. Rybitskaya, H. Curran Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. – Combustion and Flame, 140, (2005) 103-115 [in English].

13. C. Westbrook. Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / Proc. Combust. Inst. – 1982. – V. 19. – P. 127 [in English].

14. C. Westbrook. Numerical Modeling of Flame Inhibition by CF₃Br / C.K.Westbrook. – Combust. Sci. Technol. – 1983. – V. 34. – PP. 201–225 [in English].

15. M. MacDonald, F. Gouldin, E. Fisher. Temperature dependence of phosphorus- based flame inhibition / Combustion and flame 124(4), 2001, pp. 668-683[in English].

16. A. Twarowski The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H+OH recombination // Combust. Flame.-1984. – V. 94. – P. 91-107 [in English].

17. A. Twarowski Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set //Combust. Flame.- 1995. – v.102. – P. 41 – 54 [in English].

18. A. Twarowski. The temperature dependence of H+OH recombination in phosphorus oxide containing post - combustion gases // Combust. Flame.- 1996. – V.105. – P.407-413 [in English].

19. A. Granovsky. URL [http:// classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html) GAMESS PC [in English].

20. J. Werner, T. Cool. Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen/Oxygen Flame // Combust. Flame. – 1999. – V. 117. – PP. 78–98 [in English].

21. O. Korobejnichev, V. Shvartsberg, S. Il'in. Himiya destrukcii fosfororganicheskikh soedinenij v vodorodno-kislorodnyh plamenah [Chemistry of destruction of organophosphorus compounds in hydrogen-oxygen flames] // Fizika goreniya i vzryva. – 1997. – T.33, № 3. – С. 32–48 [In Russian].
22. O. Korobejnichev, S. Il'in, V. Mokrushin and A. Shmakov. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂ flame studied by molecular beam mass spectrometry // Combust. Sci. Technol. – 1996. – V. 116. – P.51–67 [in English].
23. O. Korobeinichev, S. Ilyin, V. Shvartsberg and A. Chernov The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames – I: Quantitative Determination of Final Phosphorus-containing Combustion Products Composition in Hydrogen-Oxygen Flame // Combust. Flame. – 1999. – 118. – PP. 718–726 [in English].
24. Пат. №39937 Україна, А62D 1/00. Zastosuvannja vysoko dispersnogo fosforvmisnogo kremnezemu jak aktivnoi osnovy dlja vognegasnykh poroshkiv bagatoziljovogo pryznachannja / V. Kukueva, V. Bogatyryov, V. Lobanov. – Zajav. 12.06.2008; Opubl.25.03.2009; Bul. № 6. – 4 p. Пат. №39937 Україна, А62D 1/00. [The use of highly disperse phosphorus-containing silica as the basis for multi-purpose fire extinguishing powders] [In Russian].

ЧИСЛЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

Кукуева В.В., Забулонов Ю.Л

Кукуева В.В. канд. х.н., докторант, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, vitalina.kukueva@gmail.com
Забулонов Ю.Л., д.т.н., член-корреспондент НАН Украины, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, zabulonov@mail.ru

Путем численного моделирования проведены исследования элементарных реакций, происходящих в процессе разложения фосфорорганических веществ, требующих утилизации и ингибиторов цепного горения. В случае ядовитого химического вещества рассчитаны энергии основных стадий. Показано, что в процессе деструкции исследуемых молекул, которые признаны ингибиторами горения, образуются радикалы, которые могут связывать активные центры пламени и, таким образом, влиять на общую скорость распространения пламени. Между двумя рассмотренными механизмами ингибирования пламени преимущество отдано механизму Коробейничева.

Ключевые слова: ингибирование, квантово-химический расчет, механизм химической реакции, продукты деструкции.

NUMERICAL DEFINITION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS DECOMPOSITION PRODUCTS IN THE CHAIN COMBUSTION CONDITIONS

V.Kukueva, Ju.Zabulonov

V.Kukueva Ph.D. (Chem.), Postdoctoral Researcher, State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», vitalina.kukueva@gmail.com

Ju. Zabulonov, D.Sc. (Tech.), Cor. Member NASU, State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine» zabulonov@mail.ru

The research of elementary reactions occurring in the decomposition of organophosphorus compounds (OPC) has been carried out by ab initio quantum-chemical calculation in the 6-31 G basis set. Rapid elemental reactions with the inhibitor molecule, or its thermal decomposition products, bind active centers of flame, and the removal of any of them by recombination, thereby, reduces their overall concentration. The recombination of radicals leads to a smaller number of hydrogen atoms in the reaction zone, which results in the decrease in chain branching and consequently in the combustion rate as a whole. Such a behavior refers to well-known halogen-containing inhibitors such as HBr, CF₃Br and OPC such as dimethylmethylphosphonate (DMMP).

The performed quantum-chemical calculations made it possible to predict the main thermal decomposition products, as well as probable intermediates. The comparison of the DMMP decomposition energy in the two well-known schemes for the transformation of this substance in the flame showed that in the first stages there is a direct thermal decomposition only at a sufficiently high temperature, therefore, the attack of the inhibitor molecule with active flame radicals should also be taken to account. The results of the quantum-chemical calculations of the Werner-Kool reaction scheme show a significantly greater destruction energy at the first stage of degradation of DMMP, whereas the formation of phosphorus-containing PO₂• radicals, which many researchers recognized as possible traps for the active centers of the flame, occur with less energy. The following controversial issue with regard to intermediates: CH₃PO₂ or (HO)₃PO as a result of a quantum chemical study concluded in favor of the formation of orthophosphate acid by the Korobeynichen mechanism. From this, it is possible to propose the use of not all substances as combustion inhibitors, but formed phosphorus-containing radicals, possibly in the composition of other, less harmful chemical combustion inhibitors, as an example phosphorus containing silica.

Key words: inhibition, quantum-chemical calculation, mechanism of chemical reaction, products of destruction.

УДК 553.64 + 553.25

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ УКРАИНЫ**Мусич Е.Г., Верховцев В.Г.**

Мусич Е.Г., канд. биол. наук, ст. н. с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Верховцев В.Г., д. г. н., зав. отд. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Рассмотрены фосфорсодержащие руды Украины на предмет возможного их использования в качестве агрохимического сырья для производства фосфорных удобрений. Возрастание спроса на фосфор вызвано как исчерпанием рентабельных месторождений, так и ростом потребности в продовольствии. К оценке месторождений подходят комплексно, и редкоземельные элементы, добыча которых не была характерной в целом для Украины, сегодня входят в перечень стратегических сырьевых запасов. Украина имеет мощную сырьевую базу для химической промышленности, представленную двумя геолого-генетическими типами месторождений: апатитовым и фосфоритовым. Охарактеризованы основные действующие месторождения фосфорсодержащих руд Украины, представлены ресурсы, запасы и качество руды, определяемое содержанием P_2O_5 . В пределах Украинского щита (УЩ) распространены силикатно-карбонатные породы магматического происхождения щелочного и нормального ряда в ассоциации с ультрабазитовыми комплексами. Пластовые залежи фосфоритов конкреционного и зернистого типов есть в ряде районов Волыно-Подолли, Днепровско-Донецкой впадины и Донбасса. Необходимы: переоценка запасов месторождений в соответствии с новыми экономическими условиями; разработка и подбор технологий комплексной отработки месторождений с учетом колебаний содержания полезного компонента (P_2O_5).

Ключевые слова: фосфор, апатиты, фосфориты, комплексные руды.

Вступление

Фосфор – один из важнейших биогенных элементов, участвующий в обмене энергии и веществ в организмах; содержание его в земной коре оценивается в 0,08-0,09 % по массе. Фосфорсодержащие соединения используются в сельском хозяйстве, медицине, фармакологии, научных исследованиях, пищевой и химической промышленности, строительстве, металлургии, технике и в быту. Содержание фосфора в виде P_2O_5 в рудах варьирует от 2-6 до 25-34 % в зависимости от их технологических свойств, горно-геологических условий добычи и других факторов. Преобладающее количество фосфатных руд (90 %) используется для производства минеральных удобрений и в меньшей степени – для получения элементарного фосфора, фосфорсодержащих промышленных продуктов, в черной и цветной металлургии [1-4].

В связи со сложной экономической ситуацией Украина практически не производит фосфорных удобрений, а импортирует.

В настоящее время к оценке месторождений подходят комплексно и, например, редкоземельные элементы, добыча которых не была характерной в целом для Украины, сегодня входят в перечень стратегических сырьевых запасов. Согласно утвержденной Общегосударственной программе развития минерально-сырьевой базы Украины на период до 2030 года современная потребность отраслей экономики в фосфорном сырье оценивается в 2,3-2,8 млн. т в год в расчете на 100 % оксида фосфора P_2O_5 (6-7 млн. т кондиционного апатитового концентрата). Из собственных месторождений можно обеспечить только часть потребности в фосфорных удобрениях (общие запасы апатитовых руд Украины составляют 842 200 000 т фосфорного ангидрита) [5].

Для перехода Украины к производству собственной фосфорной продукции необходимо переоценить запасы фосфорсодержащих руд разведанных месторождений в соответствии с новыми экономическими условиями; подобрать технологии комплексной отработки месторождений с учетом колебаний содержания полезного компонента (P_2O_5).

Цель работы: рассмотреть и обосновать возможность использования фосфорсодержащих руд действующих месторождений Украины в качестве источника агрохимического сырья.

Месторождения фосфорсодержащих руд Украины

Украина имеет мощную сырьевую базу для химической промышленности, представленную двумя геолого-генетическими типами месторождений: апатитовым и фосфоритовым. Апатитовый связан с метаморфическими породами докембрия; фосфоритовый тип – с образованиями прибрежных зон морей палеозойской и мезозойской эры, богатых органическим материалом.

Более пятидесяти лет в Украине ведутся интенсивные исследования на данный тип минерального сырья. Запасы, ресурсы и качество фосфорсодержащих руд определяются содержанием в них P_2O_5 . Характеристика фосфорсодержащих руд Украины, представлена в табл. 1.

Таблица 1. Запасы фосфорсодержащих руд Украины по [6].

Месторождение	Запасы P ₂ O ₅ , млн. т	Содержание P ₂ O ₅ , %	Тип руды
Стремигородское, Житомирская обл.	31,8	2,7-2,8	Габбро, ильменит-апатитовые россыпи
Новополтавское, Запорожская обл.	73,5	3,0-4,0 9,6 4,6	Карбонатиты кора выветривания балансовые запасы
Осиковское, Донецкая обл. Южно-Осиковский участок	11,2 5,6	4,84-5,2 5,98	Зернистые фосфориты
Ново-Амбросиевское, Донецкая обл.	1,6	6,0-8,0	Зернистые фосфориты
Ратновское, Волынская обл.	9,5	5,59	Зернистые фосфориты
Котовское, Одесская обл.	37,0	4,26	Ильменит-апатит
Иршанский горно-рудный район (Федоровское, Выдоборовское, Паромовское, Кропивенское)	258,0	3,0-10,0	Габбро, ильменит, титано-магнетит и апатит
Северо-Западный регион (Маневичско-Клеванское и Здолбуновско-Тернопольское)	1025,0	5,31	Осадочные песчаники
Жванское, Винницкая обл.	5,4	12,0-38,0	Желваковые и зернистые фосфориты
Изюмское, Харьковская обл.	3,0	7,0-16,0	Зернистые фосфориты

Результаты и их обсуждение***Апатитовые месторождения Украины.***

В Украине, главным образом в пределах Украинского щита (УЩ), распространены силикатно-карбонатные породы магматического происхождения щелочного и нормального ряда в ассоциации с ультрабазитовыми комплексами. Они сформировались (вместе с сопутствующей минерализацией) до метаморфизма высоких степеней, что обусловило в дальнейшем существенное преобразование и уничтожение явных признаков магматического генезиса. В отличие от высокометаморфизованных осадочных толщ, силикатно-карбонатные породы магматического происхождения характеризуются наличием псевдогабброидных структур, расплавных включений в апатите, повышенными коэффициентами накопления и концентрации фосфора (около 7 %). Карбонат-ультрабазитовые массивы докембрия характеризуются проявлением классической для карбонатитов редкоземельной, апатитовой минерализацией (Черниговский, Малотерсянский, Октябрьский, Лукашевский, Дубовецкий массивы) [7].

Наибольшее количество и разнообразие месторождений рудоносных габброидов расположено внутри Коростенского плутона (Стремигородское, Федоровское, Паромовское, Крапивненское, Торчинское и др.). В большинстве случаев это комплексные фосфатно-титановые месторождения. Рудные габброиды имеются в Коростенском плутоне. По масштабам развития подчинены фосфатно-титаноносным габброидам. Причина отмеченной разобщенности собственно титанового (ильменитового) и титан-фосфатного оруденения возможно связана с тем, что собственно ильменитовое оруденение приурочено к норитовым (ортопироксеновым) разновидностям габброидов, а фосфатно-титановые – к габбро-троктолитовым и троктолитовым. Установлена отчетливая корреляционная зависимость между содержанием фосфора и кальция во всех типах рудоносных габброидов, а в габбро-троктолитовых разновидностях габброидов хорошо коррелируется содержание фосфора и титана, фосфора и магния, титана и магния. Существует некоторая связь между концентрацией фосфора и железа в габбро-троктолитах, обусловленная совместной кумуляцией апатита, ильменита, титаномагнетита, оливина и клинопироксена [8].

Наличие клинопироксена и оливина является положительным критерием на возможность обнаружения богатых апатитом руд. Сложные взаимоотношения обогащенных ильменитом и/или апатитом габброидов характерны для Федоровского месторождения, троктолит которого богат ильменитом. Подобная тенденция распределения фосфора и титана установлена и в Стремигородском месторождении, хотя в габброидах данных месторождений в целом отмечена положительная корреляция между содержанием P_2O_5 и TiO_2 [9]. Стремигородское апатит-ильменитовое месторождение малых интрузий габброидов расположено в пределах южной части Чеповичского массива и приурочено к центральной зоне глубинных разломов. По форме залегания представляет собой штокообразное тело. В пределах месторождения выделяются три группы пород: лейкократовые, мезократовые и меланократовые габбро, которые одновременно являются природными разновидностями апатит-ильменитовых руд. Интрузив характеризуется хорошо выраженным объемно-зональным строением: от периферии к центру и с глубиной к поверхности увеличивается меланократовость породы и одновременно возрастает содержание рудных минералов. Центральная часть месторождения представлена наиболее богатыми апатит-ильменитовыми рудами (6,9-8,17 % TiO_2 , 2,8-4,5 % P_2O_5), а периферия – бедными (3,36-5,99 % TiO_2 , 0,65-1,5 % P_2O_5). Рудная зональность установлена на глубину, где средне-густовкрапленные руды плагиоклазовых перидотитов и меланократовых троктолитов сменяются все более бедными рудами лейкотроктолитов и габбро. В рудных троктолитах 81-84 % всего диоксида титана содержится в ильмените и 90-93,8 % пентаоксида фосфора – в апатите. В минерале

встречаются включения апатита, сульфидов и силикатов. Аналогичное строение имеют и другие месторождения региона, титаносодержащие интрузии Федоровского месторождения [10].

При исследовании Федоровского и Крапивенского месторождений УЩ (Житомирская область) установлены и изучены ильменит, титаномагнетит и апатит, в том числе и в связи с минералогическим обоснованием технологии обогащения их как комплексных руд. Рудные залежи приурочены к массивам оливин-пироксен-плагиоклазового габбро (Федоровское месторождение) и габбро-перидотита (Крапивенское). Породы характеризуются крупнокристаллической структурой; текстура руд равномерно вкрапленная. Среднее содержание P_2O_5 (%) 2,68-2,96 и 2,49, соответственно. Количество рудных минералов: ильменита 8,0-10,1 и 5,1 %; титаномагнетита 12,7-13,8 и 13,5 %; апатита 7,1-7,8 и 6,8 %. Руды Федоровского и Крапивенского месторождений во многом идентичны. Апатит обоих месторождений относится к фторсодержащей разновидности [10].

Новополтавское промышленное комплексное месторождение апатита карбонатитового генезиса содержит, помимо P_2O_5 , стронций, редкие земли цериевой группы, ниобий и тантал. Параметры руды следующие: гидрослюдистый тип, апатит-пироксеновые руды в гидрослюдистых охрах и сыпучках со средним значением P_2O_5 9 %. В 2009 году выдана лицензия на эксплуатацию данного месторождения на 20 лет ЗАО «Волынская горно-химическая компания», занимающемуся добычей минерального сырья для химической промышленности и производством минеральных удобрений. Ресурсы руды около 100 млн. т [11].

Фосфоритовые месторождения Украины

Пластовые залежи фосфоритов конкреционного и зернистого типов есть в ряде районов Волыно-Подоллии, Днепровско-Донецкой впадины и Донбасса. Представлены они в основном маломощными (0,5-1,0 м, реже до 3-5 м) пластами кварц-глауконитовых песков, мергелей и известняков, реже – глинами. Наиболее изучены три месторождения: Осиковское (Донецкая область), Ратновское (Волынская область) и Жванское (Винницкая область) с запасами P_2O_5 соответственно 5,6; 9,5 и 5,4 млн. т. Протяженность пластов достигает иногда десятков километров. Содержание P_2O_5 в желвак-зернистых фосфоритах 3-8 %, в галечниковых и конкреционных фосфоритах – до 34-38 %. Запасы фосфоритов категории А + В + С1 в конце XX века составляли 300 млн. т руды и 6700000 т P_2O_5 . По зарубежным данным, ресурсы фосфоритов в Украине в конце XX века оценивались в 400 млн. т (P_2O_5). Прогнозные ресурсы фосфоритов в Украине, согласно отечественным источникам, составляют 1055 млн. т руды [5].

На предмет перспективности дальнейшей эксплуатации проводится переоценка запасов месторождений зернистых фосфоритов в Волыно-Подольском и Донецком регионах. По шести месторождениям данного типа (Карповское и др.) суммарные запасы и перспективные ресурсы составляют 29,5 млн. т P_2O_5 , т. е. они относятся к числу мелких. Но такие залежи привлекательны с двух точек зрения: во-первых, полученные глауконит-фосфоритовые концентраты могут вноситься в почвы без дополнительной переработки, а во-вторых, большинство месторождений можно разрабатывать геотехнологическим методом, без нарушения земной поверхности [8].

В настоящее время готовится к началу разработки [12] фосфоритное месторождение близ с. Синичино в Изюмском районе Харьковской области. Планируемый объем добычи 40 тыс. т в год. Разведанные запасы фосфоритов – около 3 млн. т. Добыча будет вестись открытым способом. Надо отметить, что разведанные запасы фосфоритов, пригодных для производства фосфатных удобрений, здесь весьма ограничены, а их использование до последнего времени оценивалось как малоэффективное.

Наибольшее Кролевецкое месторождение (Сумская область) пригодно только для разработки дорогим подземным способом, но если месторождение разрабатывать комплексно (добывать фосфориты и цементное сырье) оно может иметь промышленный интерес [5].

Каталенец А.И. [13], изучавший минералого-петрографический и петрохимический состав пород Корсакской зоны складчатости Приазовского мегаблока УЩ, установил, что по содержанию фосфора породы контрастны. Так, на участке складчатого усложнения восточного крыла мегаблока, где развиты аляскитоподобные граниты, известны кварциты с содержанием окиси фосфора 0,12-0,88 % при ее обычном уровне 0,03-0,08 %. В метасоматически измененных эндербитоподобных породах, основных кристаллосланцах (гнейсах), плагиомигматитах уровень содержания окиси фосфора составляет 0,45-0,56 %, в зонах окварцевания и сульфидной минерализации – 0,18-0,27 %. Обогащены фосфором богатые руды зоны карбонатизации.

Выводы

Исходным сырьем для промышленного производства фосфорных удобрений являются природные залежи фосфатных руд – апатиты и фосфориты. Проблему дефицита в Украине фосфатного сырья можно частично решить путем переоценки запасов действующих месторождений с учетом новых экономических условий по всем сопутствующим ценным

компонентам. Для подъема отечественного производства фосфорных удобрений предлагается осуществить комплекс следующих мероприятий:

1. Разработать геолого-генетическую модель месторождений, с помощью которой возможно провести точную оценку запасов и подобрать технологии комплексной отработки месторождений с учетом колебаний содержания полезного компонента в границах объектов и с учетом содержания всех сопутствующих компонентов.

2. Привлечь инвестиции в производство фосфорных удобрений.

3. Создать комплексную компанию с замкнутым технологическим циклом под государственным контролем.

4. Использовать эффективные технологии переработки фосфорных концентратов с получением широкой номенклатуры продукции.

5. Продолжить системные геологоразведочные работы на перспективных объектах Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д. Фосфор, основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. – 385 с.
2. Иванова С.Е., Логинова И.В., Тиндалл Т. Фосфор: механизмы потерь из почвы и способы их снижения // Питание растений. – 2011, № 2. – С. 9-15.
3. Гиляров А. Исчерпание запасов фосфатов – серьезная угроза человечеству // ELEMENTY.RU: интернет-изд. 2010. URL: <http://www.elementy.ru/news/431172>.
4. Сиротенко О.Д., Романенков В.А., Павлова В.Н, Листова М.П. Оценка и прогноз эффективности минеральных удобрений в условиях изменяющегося климата // Агрохимия. – 2008, № 7 – С. 26-33.
5. Закон Украины «Об утверждении Общегосударственной программы развития минерально-сырьевой базы Украины на период до 2030 года» (Ведомости Верховной Рады Украины (ВВР). – 2011, № 44, ст. 457) {с изменениями, внесенными Законом № 4731-VI (4731-17 от 17.05.2012)}.
6. Тошинский В.И., Ракша Н.В. Биохимическая технология биоминеральных удобрений на основе природной и техногенной сырьевой базы Украины. <https://waste.ua/eco/2009/wastewater/fertiliser.pdf>.
7. Поповченко С.Е., Корниенко П.К. Квалификационные признаки карбонат-ультрабазитовых массивов Украинского щита // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Геологія, географія. 2014. – Вип. 3 (2). – Т. 22. – С. 1-16.

8. *Галецкий Л.С., Ремезова Е.А., Романюк Л.С.* Комплексное освоение редкометальной минерализации сырьевой базы Украины / В кн. Горно-металлургич. комплекс Украины (цифры, факты, комментарии). Бизнес-справочник. – Киев, 2009. – 18 с.
9. *Кривдик С.Г., Дубина А.В., Гуравский Т.В.* Петрохимические и минералогические критерии рудоносности (фосфор, титан) габброидов анортозит-рапакивигранитных плутонов Украинского Щита. // Геол. вестник, 2007, с.129-132.
10. *Зима С.Н.* Рудные минералы Федоровского и Крапивницкого месторождений Украинского щита // Геол.-мінерал. вісник Криворізького нац. ун-ту. – 2015, № 2 (34). – с. 4-18.
11. *Погребной В.Т.* Редкоземельные руды крадаллитового типа в эпигенетически измененной коре выветривания карбонатитов Ново-Полтавского массива Украинского щита Приазовье / Мат-лы Всерос. литологич. совещ., Москва, 2013, 28-31.10. – С. 375-378.
12. *Шекера С.* «Изюмские фосфориты» будут возрождать на Харьковщине добычу фосфоритов // Украина промышленная: <http://www.mediaport.ua/print/12438>.
13. *Каталенец А.И.* К стратификации Приазовского блока Украинского щита // Наук.праці ДНТУ. – Сер. Гірничо-геологічна. – 2013. – Вип. 2. – С. 202-211.

REFERENCES

1. *D. Korbridzh* Fosfor, osnovy khimiyi, biokhimiyi, tekhnolohiyi [Phosphorus, foundations of chemistry, biochemistry and technology]. – M: Svit, 1982. – 385 p.
2. *S. Ivanova, I. Lohinova, T Tyndall.* Fosfor: mekhanizmy vtrat z hruntu i sposoby yikh znyzhennya [Phosphorus: mechanisms of losses from soil and ways of loss reduction] // Zhyvlennya roslyn. – 2011, № 2. – p. 9-15.
3. *A. Hilyarov* Vycherpannya zapasiv fosfativ – seryozna zahroza lyudstvu [Exhaustion of phosphate reserves – a serious threat for the humanity]. // ELEMENTY.RU: internet-yzd. 2010. URL: <http://www.elementy.ru/news/431172>.
4. *O. Syrotenko, V. Romanenkov, V. Pavlova, M. Listova.* Otsinka i prohnaz efektyvnosti mineral'nykh dobryv v umovakh minlyvoho klimatu [Assessment and prediction of mineral fertilizers efficiency under the changing climate condition]. // Ahrokhimiya. – 2008, № 7. – p. 26-33.
5. *Zakon Ukrainy «Ob utverzhdenii Obshchegosudarstvennoy programmy razvitiya mineral'no-syr'yevoy bazy Ukrainy na period do 2030 goda»* [Law of Ukraine «On approvement of the National programme for development of the raw minerals base of Ukraine for the period to 2030

- (Vedomosti Verkhovnoy Rady Ukrainy (VVR). – 2011, № 44, st. 457) {s izmeneniyami, vnesennymi Zakonom № 4731-VI (4731-17 ot 17.05.2012)}.
6. V. Toshinskiy, N. Raksha. Biokhimicheskaya tekhnologiya biomineral'nykh udobreniy na osnove prirodnoy i tekhnogennoy syr'yevoy bazy Ukrainy [Biochemical technology for biomineral fertilizers based on natural and technogenic raw minerals of Ukraine]. <https://waste.ua/eco/2009/wastewater/fertiliser.pdf>.
 7. S. Popovchenko, P. Korniyenko. Kvalifikatsionnyye priznaki karbonat-ul'trabazitovykh massivov Ukrainskogo shchita [Qualification characteristics of carbonate-ultrabasite massifs of the Ukrainian Shield]. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Геологія, географія. 2014. – Vip. 3 (2). – T. 22. – S. 1-16.
 8. L. Galetskiy, Ye. Remezova, L. Romanyuk. Kompleksnoye osvoyeniye redkometal'noy mineralizatsii syr'yevoy bazy Ukrainy [Integrated development of the rare metal mineralization of the raw minerals base of Ukraine]. / V kn. Gorno-metallurgich.kompleks Ukrainy (tsifry, fakty, kommentarii). Bizes-spravochnik, Kiyev, 2009, 18 s.
 9. S. Krivdik, A. Dubina, T. Guravskiy. Petrokhimicheskiye i mineralogicheskiye kriterii rudonosnosti (fosfor, titan) gabbroidov anortozit-rapakivigranitnykh plutonov Ukrainskogo Shchita [Petrochemical and mineralogical criteria of the ore-bearing (phosphorus, titanium) of gabbroids of anorthosite-rapakivi-granite plutons of the Ukrainian Shield] //Geol. vestnik, 2007, s.129-132.
 10. S. Zima. Rudnyye mineraly Fedorivskogo i Krapivnitskogo mestorozhdeniy Ukrainskogo shchita [Ore minerals of Fedorivs`ke and Krapivnyts`ke deposits of the Ukrainian Shield]. // Geol.-míneral. vísnik Krivoríz'kogo nats. un-tu. – 2015, № 2 (34). – S. 4-18.
 11. V. Pogrebnoy. Redkozemel'nyye rudy krandsallitovogo tipa v epigeneticheski izmenennoy kore vyvetrivaniya karbonatitov Novo-Poltavskogo massiva Ukrainskogo shchita Priazov'ye [Crandallite type rare earth ores in the epigenetically changed residuum of carbonatites of Novo-Poltavskii massif of the Ukrainian Shield in Pryazovie]. /Mat-ly Vseros.litologich.soveshch., Moskva, 2013, 28-31.10, s. 375-378.
 12. S. Shekera «Izyumskiy fosfority» budut vrozhdats' na Khar'kovshchine dobychu fosforitov [«Izum phosphorites» will renew mining of phosphorites in Kharkiv region]. //Ukraina promyshlennaya: <http://www.mediaport.ua/print/12438>.
 13. A. Katalenets. K stratifikatsii Priazovskogo bloka Ukrainskogo Shchita [On stratification of the Pryazovie block of the Ukrainian Shield]. // Nauk.pratsí DNTU. – Ser. Gírnicho-geologíchna. – 2013. – Vip. 2. – S. 202-211

ФОСФОРВМІСНІ РУДИ УКРАЇНИ

Мусич О.Г., Верховцев В.Г.

Мусич О.Г., канд. біол. наук, ст. н. с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Верховцев В.Г., д. г. н., зав. від. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Розглянуто фосфорвмісні руди України на предмет можливого їх використання як агрохімічної сировини для виробництва фосфорних добрив. Зростання попиту на фосфор викликане як вичерпанням рентабельних родовищ, так і зростанням потреби в продовольстві. До оцінки родовищ підходять комплексно, і рідкоземельні елементи, видобуток яких не був характерним в цілому для України, сьогодні входять до переліку стратегічних сировинних запасів. Україна має потужну сировинну базу для хімічної промисловості, представлена двома геолого-генетичними типами родовищ: апатитовими і фосфоритовими. Охарактеризовано основні діючі родовища фосфорвмісних руд України, представлені ресурси, запаси і якість руди, яка визначається вмістом P_2O_5 . В межах Українського щита (УЩ) поширені силікатно-карбонатні породи магматичного походження лужного і нормального ряду в асоціації з ультрабазитовими комплексами. Пластові поклади фосфоритів конкреційного і зернистого типу є в ряді районів Волино-Поділля, Дніпровсько-Донецької западини і Донбасу. Необхідними є переоцінка запасів родовищ відповідно до нових економічних умов; розробка і підбір технологій комплексного відпрацювання родовищ із урахуванням коливань змісту корисного компонента (P_2O_5).

Ключові слова: фосфор, апатити, фосфорити, комплексні руди.

PHOSPHOROUS-CONTAINING ORES IN UKRAINE

E. Musich, V. Verkhovtsev

E. Musich, PhD. (biology), senior researcher, SE "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

V. Verkhovtsev, D. Sci., head of department, SE "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"
Verkhovtsev@ukr.net.

Phosphorous-containing ores are discussed in the view of their possible use as an agrochemical raw material for phosphorous fertilizer production. Increase in demand for phosphorous is caused by both depletion of profitable deposits and growth of food needs. Estimation of the deposits should be extensive since the rare earth elements, extraction of which was not widely practiced in Ukraine, are now on the list of the strategical raw stock. Ukraine possesses a powerful raw materials base for the chemical industry presented by two geological-genetic types of deposits: apatite and phosphorite. The main Ukrainian operating deposits of the phosphorous-containing ores, their reserves and the quality of the ore determined by P_2O_5 content are described. Igneous silicate-carbonate rocks of alkaline and normal series associated with ultrabasite complexes are widespread within the Ukrainian Shield area. Stratified deposits of concretionary and granular-type phosphorites are in some regions of Volyn'-Podillia area, Dniprov's'ko-Donets'ka depression and Donbas area. Reassessment of the deposits' reserves is necessary based on new economic conditions. The methods of complex deposit excavation should be developed and selected taking into account the useful component content (P_2O_5) variations.

Key words: phosphorous, apatites, phosphorites, composite ores.

ГЕОЛОГІЧНІ СОНЕТИ

До 80-річчя з дня народження члена-кореспондента НАН України Р.Я. Белєвцева



*О, как я рад,
что спала пелена,
Висевшая годами
предо мною.
Я вижу мир,
в котором не одна,
А много прелестей, –
уже текут рекою.
Рудольф Валентинов (Р.Я. Белєвцев), 2003*

5 липня 2017 р. виповнилося 80 років доктору геолого-мінералогічних наук, професору, члену-кореспонденту НАН України, лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки та премії ім. В.І. Вернадського, завідувачу відділу екологічної геології та термодинаміки геосфер Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» **Рудольфу Яковичу Белєвцеву**.

Рудольф Белєвцев народився 5 липня 1937 р. на руднику Садон Північно-Осетинської АРСР у сім'ї геологів. Батько – академік Яків Миколайович Белєвцев – один із засновників металогенічної школи в Україні та Відділення металогенії Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР (нині на основі Відділення створено Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України). Мати – Белєвцева (Трифоновна) Варвара Сергіївна – петрограф. Отже не дивно, що Рудольф Якович обрав собі професію геолога і в 1959 р. закінчив Київський державний університет ім. Т.Г. Шевченка за фахом «геологічна зйомка та пошуки родовищ корисних копалин». У 1967 р. він захистив кандидатську, а в 1982 р. – докторську дисертації.

У 1965–1969 рр. Р.Я. Белєвцев працював у Інституті геологічних наук АН УРСР, у 1985–1994 рр. – завідувач відділу, з 1994 до 1997 рр. – заступник директора з наукової роботи Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України. З 1997 р. він працює на посаді головного наукового співробітника Державного наукового центру радіогеохімії навколишнього середовища НАН та МНС України (нині – Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України), де з 2000 р. очолює відділ термодинаміки геосфер.

Географія досліджень Р.Я. Белєвцева охоплює більшу частину нашої планети. Він досліджував геологію Українського щита, працював у Якутії, Забайкаллі, Казахстані, Прибалтиці, Закарпатті, брав участь у виконанні міжнародних геолого-геофізичних

програм на судні «Академік Вернадський» в Індійському та Атлантичному океанах, у геологічних маршрутах по Іспанії, Англії, побував у портах Греції, Єгипту, Сейшелів, Індії, Цейлону, Сінгапуру, Бразилії, Гвінеї, займався проблемами утворення порід Кривбасу, уранових родовищ, первинного кислого океану, вільного кисню, ядерної енергетики, термодинаміки ізотопів, тектоніки плит.

Р.Я. Белєвцев – відомий вчений у галузі петрології магматичних порід океанічного дна. Він уперше обґрунтував ізобарну регіональну метаморфічну зональність у докембрії Українського щита. Важливий етап його наукової діяльності пов'язано з дослідженням криворізької надглибокої свердловини. Він автор понад 240 наукових праць, серед яких 45 монографій.

Упродовж багатьох років основна наукова діяльність вченого пов'язана з вивченням термодинаміки земної кори, атмосфери та біосфери під впливом природних та техногенних чинників.

З 2000-х років Р.Я. Белєвцев вивчає актуальні еколого-геохімічні проблеми, пов'язані з розвитком ядерної енергетики в Україні, зокрема зробив вагомий внесок у дослідження кристалічних масивів як потенційного середовища для спорудження довготривалих сховищ радіоактивних відходів. Із накопиченням досвіду у Рудольфа Яковича виникає все більше нових ідей у різноманітних наукових сферах: термодинаміка і кінетика озонового атмосферного шару, модель утворення вільного кисню, плутонічна модель утворення земної кори. Вчений запропонував геохімічну модель гіпергенезу в гранітному кристалічному фундаменті та розробив нову модель інфільтраційного генезису пізньопротерозойських альбітитових уранових родовищ Українського щита.

Рудольф Якович з притаманним йому гумором писав: «від батька – я став геологом (точніше петрологом і геохіміком)... Під його впливом довелося навіть захистити докторську дисертацію. Від матері – отримав ім'я Рудольф, оскільки мати обожнювала відомого за її молодості артиста Рудольфа Валентино».¹ Звідси й літературний псевдонім – Рудольф Валентинов.

Варвара Сергіївна обожнювала музику, грала на гітарі й співала, свою любов до мистецтва, до творчості передала синові. Рудольф Якович закінчив музичну школу по класу скрипки, виступав з концертами на рудниках Кривбасу. Займався спортом – гімнастикою, баскетболом, шахами. Чудово танцює, за його словами, «особливо після бенкетів». Багатогранні творчі таланти Р.Я. Белєвцева виявилися у збірці віршів, яку він

¹ Белєвцев Р.Я. Рудольф Валентинов. Россыпи стихов полусерьезных. – К.: 2002–2017. – 62 с.

випустив до свого 80-річного ювілею. Сповнені філософським смислом, любов'ю, іноді – сарказмом, його рифмовані твори примушують замислитися над сенсом життя, долею української науки:

*«Как жаль, что бедная наука
Так упадет за деньгами.
С протянутой рукой старуха,
Готовая продаться с потрохами».*

Наразі Р.Я. Белєвцев, продовжуючи вивчення взаємодій і змін у геосферах Землі під впливом природних та техногенних чинників, плідно працює на посаді завідувача відділу екологічної геології та термодинаміки геосфер, є головним редактором Збірника наукових праць Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», заступником голови Спеціалізованої вченої ради по захисту дисертацій, керівником наукового еколого-геохімічного семінару. У 2016 році його обрано заступником академіка-секретаря Відділення ядерної фізики та енергетики НАН України.

Наукова громадськість та освітяни України, колеги та друзі щиро вітають Рудольфа Яковича з ювілеєм, бажають йому міцного здоров'я, творчої наснаги, успіхів, звершень та перемог на тернистому шляху науковця, з нетерпінням чекають на нові публікації його наукових та поетичних творів.

В. Долін, В. Блажко

ШІСТДЕСЯТ РОКІВ У ГЕОЛОГІЇ ТА ГЕОХІМІЇ

До 80-річчя кандидата геолого-мінералогічних наук

Пушкарьова Олександра Васильовича

14 вересня 2017 р. виповнилося 80 років провідному науковому співробітнику ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», кандидату геолого-мінералогічних наук, досвідченому польовому геологу та вченому у галузі геохімії та екології **Пушкарьову Олександру Васильовичу**.

Пушкарьов Олександр Васильович після закінчення навчання на геологічному факультеті Київського Державного університету ім. Т.Г. Шевченка від 1961 року набував практичного досвіду польових досліджень у Курейській геологічній експедиції Красноярського територіального управління, а від 1963 р. до 1965 р. – у Норильській геологорозвідувальній експедиції. У 1965 – 1975 рр. працював дільничним, а згодом старшим геологом у Закарпатській геологорозвідувальній експедиції, затим – у польовій партії Кіровського ПГО Першого главку Міністерства геології СРСР. За цей час Пушкарьов О.В. набув багатого досвіду у вивченні різних геологічних формацій: докембрію Українського кристалічного щита, пермо-тріасової трапової формації та молодих осадових і вулканічних формацій Карпат із використанням мінералого-петрографічних та геохімічних методів досліджень.

Від 1975 року і донині Олександр Васильович працює на наукових посадах в установах Національної академії наук України. Розпочинав він свої наукові дослідження у Дослідному підприємстві Інституту геохімії і фізики мінералів (ІГФМ) АН УРСР на посаді старшого інженера. Працюючи в лабораторії математичних методів досліджень, він опанував нові методи багатовимірного математичного аналізу, що було покладено в основу дисертації «Поведінка хімічних елементів при формуванні ураноносних альбітитів Українського щита (за результатами застосування багатомірних математичних методів і ЕОМ)» на здобуття наукового ступеню кандидата геолого-мінералогічних наук за спеціальністю 04.00.02 – геохімія, яку він успішно захистив у Москві 17 березня 1987 року.



У 1988 році Пушкарьова О.В. було призначено завідувачем лабораторії ядерно-фізичного аналізу ДП ІГФМ АН УРСР, якою він успішно керував до 1991 р. Під його керівництвом було проведено комплекс моніторингових робіт на Рівненській, Хмельницькій та Запорізькій АЕС, радіоекологічне обстеження Городянського району Чернігівської області, що знайшло своє відображення у низці науково-дослідних звітів, наукових публікацій, публіцистичних статей у центральних та регіональних виданнях.

З 1991 р. Пушкарьов О.В. обіймав посаду вченого секретаря новоствореного Відділення радіогеохімії навколишнього середовища у складі ІГФМ АН УРСР, де він проявив себе як кваліфікований організатор, здатний знаходити порозуміння з новим керівництвом та науковцями. З часом, коли відбулися структурні зміни у новому науковому підрозділі, його було призначено на посаду завідувача лабораторії радіогеохімічного моніторингу. Головним завданням цієї лабораторії було виконання дослідних робіт у межах «західного» та «південного» слідів радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи. Саме тут знадобився досвід, набутий у польових експедиціях при пошуках уранових руд в Україні. Коло досліджень лабораторії охоплювало поширення радіоцезію та радіостронцію в ґрунтах та рослинності. На території «Західного сліду» під керівництвом і за безпосередньої участі О.В. Пушкарьова було створено 4 стаціонарних науково-дослідних полігони, де протягом 7 років проводилися дослідження міграції радіонуклідів в ґрунтовому шарі та рослинності. Великий обсяг радіогеохімічних моніторингових робіт проведено в межах «Південного сліду» чорнобильських радіоактивних випадінь на так званому Лютізькому полігоні, що охоплював територію від південного кордону зони відчуження майже до північної межі міста Києва. У результаті цих досліджень було розроблено методику радіоекологічного картування, за якою вперше побудовано «Радіоекологічну карту Західного сліду чорнобильських радіоактивних випадінь» у масштабі 1:200 000.

Пушкарьов О.В. брав участь у роботі колективу науковців України щодо розроблення екологічних аспектів технічного обґрунтування проєктів зі спорудження об'єктів «Укриття-2» та «Вектор».

Спільно з групою радіовуглецевого аналізу Інституту (Скрипкін В.В., Ковалюх М.М.) було відкрито явище мікробіологічного руйнування радіоактивного реакторного графіту. Було встановлено, що в процесі біодеструкції радіовуглець опроміненого реакторного графіту переходить у форму, яка може бути доступною для рослинності й таким чином може включатися у трофічні ланцюги. Ці результати викладено у низці наукових публікацій у співавторстві з науковцями лабораторії

радіовуглецевого аналізу, фахівцями Інституту мікробіології НАН України та захищено патентом України.

У 1992 році було виявлено витік радіоактивного тритію зі сховищ радіоактивних відходів Київського міжобласного спецкомбінату УкрДО «Радон», розташованого поблизу селища Пирогово на околиці м. Київ, а також на території Дніпропетровського ПЗРВ. У 1995 р. співробітниками лабораторії під керівництвом Пушкарьова О.В. було виконано радіогеохімічний моніторинг санітарно-захисних зон ПЗРВ та надано екологічну оцінку цих територій. Ці результати проаналізовано з урахуванням ландшафтно-геохімічних, гідрогеологічних та інженерно-геологічних умов розміщення аварійних сховищ РАВ та розроблено рекомендації щодо мінімізації наслідків радіаційних аварій. Водночас істотної радіологічної загрози для населення м. Києва та області виявлено не було. Таку ж оцінку надано і для Дніпропетровського ПЗРВ. При цьому було вперше в світовій практиці встановлено явище ізотопного водневого обміну між водою та мінеральною матрицею глинистих мінералів у природі в нормальних термодинамічних умовах.

Ці роботи викликали зацікавленість науковців країн ЄС. Спільно з фахівцями університетів та науково-дослідних інститутів Іспанії, Нідерландів, Білорусі та України під керівництвом Пушкарьова О.В. досліджено особливості процесу входження тритію в мінеральні матриці глинистих мінералів та інших мінералів класу філосилікатів. Звіти за цими проектами були прийняті в Брюсселі з відміткою «Екселент».

Результати досліджень міграції радіоцезію та радіостронцію, а також відкритих нових явищ (мікробіологічного руйнування радіоактивного реакторного графіту, ізотопний обмін в системі «тритієва вода – мінеральна матриця», явище ізотопного осмосу) доповідалися Пушкарьовим О.В. на міжнародних конференціях в Україні, Польщі, Словаччині, Чехії, Угорщині, Франції, Німеччині, Іспанії та Росії, опубліковано більш як у 100 наукових працях, у т.ч. монографіях і патентах.

З 2005 р. Пушкарьов О.В. проводить дослідження в галузі біогеохімії ізотопів водню, пошуках ефективних мінеральних та органо-мінеральних сумішей для довготривалої стабілізації тритію в геологічному середовищі місць зберігання радіоактивних відходів, очищення уповільнювача важководних ядерних реакторів від тритію. Бере участь у експериментальних дослідженнях балансового розподілу і міграції тритію у біогеохімічних процесах. Результати його досліджень викладено у численних статтях, 7 монографіях та захищено 5 патентами України.

Колектив Інституту знає Олександра Васильовича як принципового науковця світового рівня, чуйну і небайдужу людину, яка щедро ділиться з співробітниками своїм солідним життєвим досвідом у самих різних ситуаціях, залюбки передає свій суттєвий науковий багаж і досвід молодим дослідникам.

Адміністрація, науковці Інституту геохімії навколишнього середовища, інших науково-дослідних та освітянських закладів, установ, геологічних організацій України щиро вітають Олександра Васильовича з ювілеєм та бажають йому творчої наснаги, міцного здоров'я і завзяття, успіхів у здійсненні всіх планів і бажань, щастя та довголіття.

Підготували І.Ф. Шраменко, В.В. Долін.

На фото: О.В. Пушкар'юв на пробовідбиранні: Київське сховище РАВ, 2007 р.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

Збірника наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища

До опублікування у Збірнику приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання). Кожен автор може подати не більше двох статей в одному випуску.

Рукописи приймаються обсягом 6-15 сторінок (разом з літературою, розширеними анотаціями) формату А-4, через 1,5 інтервали. Поля: всі – по 2 см, абзац – відступ на 1,27 см. Шрифт: Times New Roman, розмір – 12, виконані на комп'ютері у редакторі Word for Windows (*.doc). Для набору формул, графіків і таблиць використовують спеціальні програми, вмонтовані у Word for Windows. **У статті не повинно бути переносів слів. Номери сторінок не проставляти.**

Статті подаються українською, російською чи англійською мовами у друкованому вигляді та в електронному варіанті (електронною поштою чи на електронному носії).

Питання, пов'язані з публікацією наукових оглядів (не більше 9000 слів і 10 рисунків), вирішуються редколегією на підставі заздалегідь наданої авторами розширеної анотації роботи та транслітерованого списку літератури.

Кожна стаття повинна мати код «УДК» (вгорі ліворуч). Нижче зліва – назва статті великими літерами (шрифт напівжирний Times New Roman, розмір – 12), вирівнювання по лівому краю. Нижче – прізвище та ініціали авторів, (звичайними літерами, шрифт напівжирний, прямий, розмір – 12). З нового рядка : прізвище та ініціали кожного з авторів із зазначенням наукового звання, посади, установи, де працює автор, електронна адреса (розмір – 8). **Назва, ПБ, посади, наукові звання та адреси дублюються англійською та російськими мовами перед відповідними анотаціями.**

План статті:

1. вступ – постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими практичними завданнями;
2. останні дослідження та публікації, на які спирається автор, виділення невирішених частин загальної проблеми, котрим присвячується дана стаття;
3. мета статті (постановка завдання);
4. виклад власне матеріалу дослідження;
5. висновки та перспективи подальших досліджень у цьому напрямку.

Обов'язкові вимоги до анотацій, які повинні бути:

- інформативними (без загальних слів);
- структурованими (відображати послідовну логіку опису результатів у статті);
- змістовними (відображати основний зміст статті; описувати основні цілі дослідження; висвітлювати найбільш значущі результати);
- містити конкретизацію авторського внеску (що розроблено, що запропоновано, що виявлено і т.д.);
- не містити посилань та аббревіатури.

Анотація англійською мовою обов'язкова і має містити не менше 1800 знаків.

Таблиці повинні мати назви - **мовою статті та англійською**. Набирати шрифтом *Times New Roman* (розмір 10 pt).

Ілюстрації надавати в електронному вигляді у форматі *COREL, TIF, JPG* з роздільною здатністю 300 *dpi* для напівтонових рисунків, 600 *dpi* — для штрихових. **Назви рисунків обов'язково дублюються англійською.**

Бібліографія. Посилання на джерела використаних матеріалів, фактичних та статистичних даних є обов'язковими і подаються у тексті у хронологічному порядку цифрою у квадратних дужках.

Список літератури. Відповідно до порядку формування Переліку наукових фахових видань, затвердженого наказом МОН-молодьспорт України від 17.10.2012 № 1111 — згідно з ДСТУ ГОСТ 7.1:2006. Бібліографічні дані повинні містити прізвища та ініціали всіх авторів, назву книги або статті, далі: *для книги* — місто, видавництво, рік видання і повну кількість сторінок; *для статті* — назву журналу чи збірника, рік, том (підкреслити) і номер випуску, сторінки початку і кінця статті, її цифровий ідентифікатор — DOI (за наявності); *для електронного видання* додатково — адресу відповідної веб-сторінки і дату звернення.

References. Відповідно до вимог міжнародних наукометричних баз — згідно зі стандартом *Harvard* (www.emeraldinsight.com/authors/guides/write/harvard.htm?part=2). Бібліографічні дані повинні містити (транслітеровані латиницею) прізвища та ініціали всіх авторів статті/книги, рік публікації (в круглих дужках), назву журналу/книги, том і номер випуску журналу, (для книг — видавництво і місце видання), сторінковий інтервал статті, DOI (за наявності). **Посилання на неопубліковані матеріали не дозволяються.**

Наприклад:

ЛІТЕРАТУРА

1. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. — Киев : Наук. Думка, 1988. — 248 с.
2. Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритісної води з глинистими мінералами // Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2010. — вип. 18. — с. 149–161.
3. Ali A.A., El-Bishtawi R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff // J. Chem. Technol. and Biotechnol. — 1997. — **69**. — p. 27–34.

REFERENCES

1. Tarasevich, Yu.I. (1988), *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p.
2. Pushkar'ov, O.V. and Priymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolysn'ogo Sredovyshcha*, Vyp. 18, Kyiv, UA, pp. 149–161.
3. Ali, A.A. and El-Bishtawi, R. (1997), *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, Vol. 69, pp. 27–34.

Матеріали, що публікуються в журналі, підлягають внутрішньому і зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редколегії журналу, фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно. **У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень, стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання.**

Стаття, подана без дотримання зазначених вимог, опублікуванню не підлягає. Відповідальність за достовірність інформації, фактів та інших відомостей, посилань на нормативні акти, цитати, власні імена, а також правильність перекладу несуть автори публікації.

До статті авторів з інших установ повинен додаватись акт експертизи даної установи щодо можливості відкритої публікації поданих матеріалів.

Редколегія залишає за собою право вносити редакторські зміни у матеріал статей без узгодження з авторами за умови збереження змісту. До тексту статті обов'язково додається авторська довідка про всіх співавторів

Редколегія Збірника звертається до авторів з проханням дотримуватись належних вимог щодо оформлення поданих статей.

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ІНСТИТУТУ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА
випуск 27

Підписано до друку 5 грудня 2017 року

Формат 60x84/8 Друк офсетний
Гарнітура TimesNewRoman. Умов.друк.арк.:14.65
Наклад прим.:300. Замовлення № 0404/17

Видавець: ТОВ «НВП «Інтерсервіс»,
Київ, вул. Бориспільська, 9,
Свідоцтво: серія ДК №3534 від 24.07.2009 р.

Виготовлювач: СПД Андрієвська Л.В.
М.Київ, Бориспільська, 9,
Свідоцтво: серія В03 № 919546 від 19.09.2004р.