

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.10.045>

УДК 551.14

О.В. Усенко

Інститут геофізики НАН України ім. С.І. Субботіна, Київ

E-mail: usenko_ol@ukr.net

Уран-торієве зруденіння шовних зон Українського щита та еволюція складу глибинних флюїдів у докембрії

Представлено академіком НАН України В.І. Старостенком

Геохімічні властивості урану і торію і геологічна будова рудопроявів Голованівської та Інгулецько-Криворізької шовних зон стівіднесені зі зміною складу мантійних розплавів і флюїдів у архей–палеопротерозої. Показано, що утворення родовищ урану і торію на Українському щиті стало можливим у протерозої, коли окислення і кислі флюїди, що переважали в архейських мантійних розплавах, замінилися нейтральними і лужними водно-хлоридно-калієвими. Це зумовило накопичення торію (більшою мірою) і урану (меншою мірою) у гранітних магмах, шарі часткового плавлення кори, куди вони надходили у вигляді хлоридних комплексів. З цими процесами пов'язані рудопрояви монациту в мікроклінових гранітах і пегматитах бердичівського і кіровоградського комплексів, що утворилися 2,1–1,9 млрд років тому.

Збагачення корових осередків плавлення ураном найінтенсивніше відбувалося після 2,0 млрд років тому (максимально 1,8–1,65 млрд років тому), коли у складі мантійних карбонатно-фторидно-натрієвих флюїдів ураніл-карбонатні іони надходили до кори, де вони змішувалися з розплавами існуючих осередків плавлення. Зміна рН середовища зумовлювала розпад комплексних сполук і вивільнення групи уранілу, відновлення урану до U^{4+} у присутності графіту та магнетиту і на геохімічних бар'єрах з кислотою реакцією, а активність гідроксил-іонів забезпечувала утворення бранеритової структури.

Ключові слова: уран, торій, Український щит, шовні зони.

Склад розплавів і флюїдів, що надходять з мантії у докембрії, закономірно змінюється у часі на всіх кратонах світу [1]. Архейські породи коматїтової і тоналіт-трондьєміт-гранодіоритової формації утворюються з розплавів, що мають високий окислювальний потенціал. Їх диференціація на всіх рівнях здійснюється в присутності водного і карбонатного флюїдів. Мантійним похідним притаманні активність магнію, хрому, заліза і хлору, осередкам часткового плавлення кори— натрію і хлору. На межі архей–протерозої відбувається кристалізація верхньої частини мантії. Після 2,5 млрд років (на Українському щиті (УЩ) після

Цитування: Усенко О.В. Уран-торієве зруденіння шовних зон Українського щита та еволюція складу глибинних флюїдів у докембрії. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 10. С. 45–54. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.10.045>

2,6 млрд років) поява розплавів у верхній мантії і корі пов'язана з плюмовою діяльністю, а тектонічні рухи поверхні — з рухами жорстких блоків [2]. Кардинально змінюється склад мантійних флюїдів, що супроводжують диференціацію розплавів у верхній мантії. Окислювальний потенціал зменшується. У складі хлоридних комплексів водних і водно-силікатних флюїдів підвищується активність калію та зменшується активність заліза. У складі метаморфічних порід з'являється графіт, що відображає перебіг окисно-відновних взаємодій у мантійних осередках плавлення. Не пізніше як 2,1 млрд років назад з'являється шар часткового плавлення в корі, який багатократно відновлюється до 1,9 млрд років назад під усім УЩ, крім Середньопридніпровського мегаблока (СПМБ). Підвищується лужність, збільшується кількість глинозему у складі гранітів. Бердичівські і кіровоградські граніти центральної частини УЩ об'єднують декілька генерацій порід різного віку. На перетині розломних зон мантійного закладання осередки часткового плавлення зберігаються до 1,65 млрд років назад.

Близько 2,0 млрд років тому утворюються карбонатити і лужні ультрабазити Приазов'я. Глибинні карбонатні експлозії з'являються у західній частині УЩ і Голованівській шовній зоні (ГШЗ). У гідротермальних розчинах різко підвищується вміст карбонатних комплексів. Утворення уран-альбітової формації в Інгульському мегаблоці (ІМБ) у зоні тектонічного шва Херсон—Смоленськ пов'язано з активністю фтору, глинозему і натрію у складі водно-карбонатних флюїдів, що надходять з мантії. Вони змішуються з водними розчинами, що містять хлор, які переважають в осередках часткового плавлення кори. Більшість рудотвірних елементів виносяться на поверхню у складі хлоридних та фторидних комплексних сполук. До їх руйнування призводить зміна рН середовища розплавів і розчинів у період 2,1—1,65 млрд років. Відбувається накопичення корисних компонентів і утворення родовищ. Зміна складу мантійних флюїдів і хімічні взаємодії, що відбуваються в корових осередках плавлення під час утворення ураноносних альбітитів ІМБ, розглянуті в роботі [3]. Аналогічні варіації складу глибинних флюїдів відбуваються в період формування уран-торієвого зруденіння ГШЗ і Інгулецько-Криворізької шовної зони (ІКШЗ).

Геохімія урану і торію. У магматичному процесі U^{4+} і Th^{4+} — хімічні аналоги. Високий заряд і великий іонний радіус не відповідають жодному петрогенному елементу і не дають змоги ізоморфно входити у мінеральні ґратки. Вони накопичуються у залишковому розплаві, а у свіжих вулканогенних породах — у склі. Залишкові магматичні осередки здатні збагачуватися ураном і торієм у сотні і тисячі разів [4].

Комплекси і урану, і торію стійкі в лужному середовищі. Зниження стійкості пов'язано з падінням температури, тиску і лужності. Винесення урану в кору відбувається у складі слабколужних хлоридно-калієвих водних флюїдів [5]. У мантійних розплавах у разі дефіциту води найбільш вірогідна міграція урану в хлоридній формі UCl_3^{3+} , UCl_2^{2+} , до UCl_6^{2-} та інших, у тому числі змішаних комплексних іонів: UO_2Cl^+ і $FeCl^{2+}$.

Торій є рухливим у галоїдно-карбонатно-сульфатному середовищі з надлишком лугів (калію) та Fe. Накопичення торію в гранітних розплавах відбувається у вигляді галоїдних $[Th(Cl, F)_n]^{-(n-4)}$ та аквакомплексів $[Th(CO_3)(H_2O)_2]^{2+}$ і $[Th(H_2O)_2]^{4+}$. У надкритичних флюїдах і розчинах, багатих Al, Fe і галоїдами, торій може мігрувати у формі фторидних комплексних сполук $[ThF]^{3+}$, $[ThF_2]^{2+}$ і $[ThF_3]^+$, які, об'єднуючись з аналогічними аніонними комплексами $[ThFe]^-$ і $[ThAl]^-$, дають стійкі рухомі сполуки $ThFeF_7$ і $ThAlF_7$. Тому

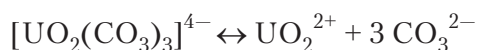
підвищеним вмістом торію характеризуються високоглиноземисті граніти. Його кількість зростає з підвищенням калієвої лужності, що виявляється у кореляції з підвищенням глинозему у складі гранітів. Торій приурочений до скупчень біотиту, що відображає його геохімічний зв'язок з хлором, подібно калію та залізу.

У постмагматичних лужних розчинах торій може мігрувати у вигляді комплексних сполук, головними з яких є карбонатні комплекси $[\text{Th}(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, сульфатні комплекси $[\text{Th}(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, галогідні комплекси $[\text{Th}(\text{Cl},\text{F})_n]^{-(n-4)}$, а також аквакомплекси $[\text{Th}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ і $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Від комплексів вимагається стійкість у первинному лужному середовищі і зменшення стійкості у разі зниження температури, тиску та лужності [4].

Хімічні властивості урану визначаються наявністю стійких валентних станів +4 і +6, утворенням міцної групи O—U—O під час переходу від +4 до +5 і +6 ступенів окислення, а також високою спорідненістю з киснем. Іони U^{4+} і U^{6+} мають високі потенціали іонізації і тому є доволі схильними до гідролізу і комплексоутворення.

U^{4+} може існувати тільки у надкислому середовищі. У слабкокислому, а тим більш у нейтральному і лужному концентрація іонів U^{4+} мізерно мала (10^{-10} г/л, якщо рН = 4, і 10^{-22} г/л, якщо рН = 7). Оскільки гідротермальні U^{4+} розчини не можуть бути дуже кислими, уран не може транспортуватися у вигляді U^{4+} , так само як і у вигляді сполук, що легко дисоціюють у водних розчинах з утворенням іона U^{4+} . U^{6+} стійкий у набагато більшому діапазоні умов. Гідроліз шестивалентного урану (ураніл-іона) не вносить суворих обмежень, і концентрація урану навіть у слабколужному середовищі може досягати $3,2 \cdot 10^{-5}$ г/л (якщо рН = 8). У гідротермальних системах U^{6+} домінує і створює міцні комплекси з CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} . У більшості випадків U^{6+} майже повністю комплексується з утворенням уранілдикарбонатних і уранілтрикарбонатних іонних компонентів. Таке комплексоутворення відбувається настільки ефективно, що у разі відносно високого вмісту CO_2 поля вказаних комплексів витісняють поле стійкості UO_2 (уранініту).

Дисоціація комплексного іона за схемою



значно підсилюється лише при температурі, вищій за 200 °С. Комплексні сполуки уранілу бікарбонатного і трикарбонатного типу можуть існувати в розчині дуже довго без змін за наявності деякого надлишку карбонат- та бікарбонат-іонів.

Вивчення структури уранових сполук показало, що майже всі вони мають у своєму складі не іон U^{6+} , а групу уранілу $(\text{UO}_2)^{2+}$ [5]. Реакція відновлення U^{6+} до U^{4+} пов'язана з порушенням цілісності групи $(\text{UO}_2)^{2+}$ і тому у розчинах проходить дуже складно. Тенденція урану до утворення групи уранілу дуже велика, і тому за наявності у породах значної кількості окисників форма U^{4+} буде нестійкою і основна міграція урану відбуватиметься у вигляді U^{6+} . Але у присутності відновників ураніл-іон відновлюється і випадає в осад у вигляді гідрату окису U^{4+} . Ступінь окислення +4 притаманний водним розчинам у присутності дуже сильних відновників: водню, сірководню, самородних елементів (заліза, графіту, метану). Підкислення середовища полегшує відновлення (тобто відновлення відбувається при більш низькому значенні Eh), у зв'язку з чим кислі бар'єри є і відновними.

Уранілфторидні іони мають максимальний розвиток у більш кислій області, ніж карбонат-іони, а відомості щодо сучасних термальних вод дають підставу з впевненістю гово-

рити про можливість високих концентрацій фтору в ураноносних гідротермах. Роль фтору в утворенні комплексних іонів може зростати в слабкокислому середовищі, де за незмінної загальної концентрації розчиненої вуглекислоти концентрація іонів CO_3^{2-} швидко зменшується за рахунок зростання концентрації іонів HCO_3^- та недисоційованих молекул H_2CO_3 . У цих умовах концентрація фторид-іона залишається практично постійною і може значно перевищити кількість CO_3^{2-} , навіть якщо загальна кількість розчиненої вуглекислоти залишається набагато більшою [5].

В експериментах встановлена слабкокисло – нейтральна область рН, у якій відбувається кристалізація бранериту в гідротермальних умовах [6]. При цьому середовище повинно запобігати можливому окисненню урану, що зумовлює утворення фаз з небранеритовою структурою. Однією з необхідних умов для синтезу оксидів U^{4+} і Ti^{4+} з водних розчинів електролітів є підвищення активності гідроксил-іонів у гідротермальному середовищі, тобто їх формування каталізується іонами OH^- .

Склад та процеси утворення родовищ шовних зон УЩ (опис родовищ наведено за даними [7, 8]).

Монацитоносні палеопротерозойські високоглиноземисті граніти Голованівської шовної зони, мезоперитові чарнокіти бердичівського комплексу сформовані внаслідок анатектичної переробки архейської кори, складеної ендербітами гайворонського комплексу. Піроксен-плагіоклазовим породам (ендербітам архею) монацит не притаманний. Він з'являється лише на контакті з гранітоїдними породами, де приурочений до скупчень новоутвореного біотиту. У чарнокітоїдних породах кількість монациту зростає разом з кількістю біотиту і калієвого польового шпату. Монацит, ізотопний вік якого 3,3–2,2 млрд років, вміщує від 3,55 до 7,4 % торію, тоді як у монациті з пегматоїдних гранітів і чарнокітів, що мають вік 2,1–1,83 млрд років, його вміст становить 11,28–12,9 %. При цьому давні монацити вміщують 0,44–0,78 %, а більш молоді – 0,08–0,11 % U_3O_8 . У найбільш поширених монацитах, утворених з гранітної магми, торій-уранове відношення знаходиться в межах 10–60. У монацитах з пегматоїдних гранітів та чарнокітів воно сягає значень 70 і навіть 193. У монацитових концентратах присутній циркон з асинхронним монацитам ізотропним віком. Найдавніші циркони з монацитових концентратів утворені 2,08 млрд років тому, більш молоді синхронні початку утворення масивів габро-анортозитів – 1,8 млрд років.

Зважаючи на парагенезис монациту з фторопатитом та біотитом, збагаченим фтором, можна припускати, що у складі розчинів лантанної і торій знаходились у вигляді сполук, у яких важливу роль відіграють хлор, фтор і фосфор.

Таким чином, магматичний монацит утворюється під час палінгенного (багаторазового) плавлення і мігматизації архейських ендербітів у палеопротерозої. На початку протерозою склад глибинних флюїдів змінився, що відображено появою мікрокліну, біотиту. На відміну від кислих водних хлоридних і нейтральних хлоридно-натрієвих флюїдів архею, в протерозої водні флюїди з хлором вміщують калій та глинозем. У їх складі активний торій і, в меншій кількості – уран. Утворення монациту і збільшення вмісту торію в гранітоїдах відбувається під час кожного відновлення шару часткового плавлення в корі і особливо інтенсивно 2,08–1,75 млрд років тому, коли у корові осередки плавлення надходять мантіїні лужні флюїди, спочатку водні хлоридно-калієві, а потім – карбонатні фторидно-натрієві. Процеси відбуваються на глибині розміщення осередку в корі, тобто глибше ніж 20 км.

Родовища уран-торій-рідкоземельної рудної (калій-уранової) формації по р. Південний Буг (Південне, Лозовське і Калинівське). Родовище комплексних U-Th руд у Первомайській розломній зоні приурочене до жильних пегматоїдних гранітів, які згодом зазнали метасоматичних змін: біотитизації, мікроклінізації, окварцювання. Калієвий і, меншою мірою, магнезійно-залізистий метасоматоз накладений на шви бластотектонітів потужністю до 30 м, які переважно успадковують тіла пегматоїдних гранітів. Комплексне зруденіння приурочене до внутрішньої зони метасоматитів незначної потужності, складених мікрокліном з невеликою кількістю новоутвореного біотиту, і представлено торієвмісним уранітом, меншою мірою — настураном і кофінітом, а також монацитом, циртолітом, торогумітом, фторпатитом і сульфідами, переважно молібденітом. Відсутність помітних діафоричних змін у породах, що вміщують зруденіння, свідчить про те, що утворення рудоносних метасоматитів відбувалося у високотемпературних умовах, тобто в умовах гранулітової або високої амфіболітової фації метаморфізму. Їх ізотопний вік становить 2,0–1,95 млрд років.

Уран-торієві руди Лозоватського і Калинівського родовищ містять ураніт, уранові черні, циртоліт, монацит. Це мікроклінізовані пегматоїди, в яких концентрація рудних мінералів (цераліт, циртоліт, ортит та ін.) пов'язана з ділянками розвитку крупнолускатого біотиту — продукту залізисто-магнезійного метасоматозу. Уранове зруденіння локалізується в ділянках пегматоїдних жил, що контактують з графітом і графітовмісними гнейсами з високим відновним потенціалом. Найбільш багате уранове зруденіння спостерігається в мікроклінітах на контакті з графітовими гнейсами. Зруденіння формується 2,05–1,75 млрд років тому впродовж трьох етапів. Ізотопний вік ксенотиму з високоуранового монациту становить 2,02–2,01 млрд років, що відповідає початку утворення Новоукраїнського масиву, та 1,82–1,84 млрд років тому, що збігається з початком формування Корсунь-Новомиргородського плутону.

Під час першого (пегматитового) етапу утворюється дрібне вкраплення монациту, циркону, ортиту і ураніту в пегматоїдних жилах біотит-кварц-альбітового (\pm ортоклаз) складу і їх сегрегація в ділянках біотитизації. Після цього відбувається мікроклінізація, утворюються високоуранові монацит і ураноторіаніт.

Другий (основний рудогенний) етап відбувається в декілька стадій. Утворюються ураніт-циртоліт-молібденіт-кварцева (іноді з апатитом) мінералізація в зонах зміщення піроксенового, піроксен-кварцевого і кварцевого субстрату. Ураніт утворюється одночасно з кварцом. На наступній стадії утворюється берегерит-ураніт-кварцева мінералізація в зонах окварцювання і тріщинуватості пегматоїдних порід, а також псевдоморфні укрупнені виділення оксидів урану. Рудоформуєчий метасоматоз виражений привнесенням переважно урану, що відображено в пегматоїдах у зниженні торій-уранового відношення, невеликій кількості новоутвореного монациту щодо акцесорного, а також зниженні його кількості в комплексних рудах зі зростанням у них вмісту урану від 0,7 до 0,15. Середній вміст торію в рудах становить 0,033 % з вмістом урану 0,05–0,07 %.

Третій етап відірваний у часі. Утворюється гідронастуран-сульфідна, ураносилікатна (з карбонатитами) і пірит-кофінітова асоціації.

Склад вмісних порід і рудних тіл рудопрояву *Балка Корабельна* аналогічний пегматоїдним утворенням першого етапу Лозоватського і Калинівського рудопоявів. Також спостерігається виділення ураніту у зв'язку з активним окварцюванням і появою в руд-

них тілах новоутвореного альбіту, що вказує на підвищення активності фторидно-натрієвих флюїдів, у яких уран утворює комплексні сполуки з карбоніл-іонами.

Тобто на магматичній стадії (час утворення усіх різновидів бердичівських гранітів) і всіх етапах появи мікроклінових пегматитів (залишкових розплавів, що концентрують некогерентні елементи, у тому числі торій та уран), а також під час залізисто-калієвого метасоматозу, накладеного на бластотектоніти, утворюється переважно монацит. Відзначається активність водних хлоридно-калієвих розчинів, у складі яких торій є рухомим, бо його геохімічна поведінка подібна до поведінки калію. Збагачення залізом і магнієм свідчить про високий окислювальний потенціал. Тобто значна частина флюїду надходить безпосередньо з мантії.

Кількість урану збільшується з появою лужних карбонатно-фторидно-натрієвих флюїдів, а його асоціація з кварцом фіксує підкислення цих розчинів під час розбавлення коровими водними хлоридно-калієвими попереднього етапу. Асоціація оксидів урану з кварцом свідчить про те, що він утворює осад під час змішування з водно-силікатними розчинами з хлором. Відбувається розпад карбонатних комплексів, відновлення урану і утворення бранеритової структури.

Родовище і рудопрояви ГШЗ знаходяться на глибині магмо- і пегматитоутворення. У ГШЗ на поверхню виведено рівень, який ~2,0 млрд років тому знаходився на глибині розміщення шару часткового плавлення (термальної астеносфери) або у безпосередній близькості до нього, тобто не вище 15 км.

У Жовторіченському родовищі *Ингулецько-Криворізької шовної зони* залізисто-уранова формація пов'язана з альбітитами. Тут суміщені уран-ванадій-скандієві руди та урановорудне родовище. Основними рудоконтролюючими структурами є лінійно витягнуті зони розшарування та дроблення (від перших метрів до кілометра), розташовані посеред саксаганської і гданцівської світ криворізької серії. Вік альбітів, що проривають глеєватську світу, становить 1,89 млрд років.

Лінійні та кільцеві зони прояву уранової мінералізації пов'язані з натрієвими лужними метасоматитами — альбітитами, рибекітовими і егірин-рибекітовими метасоматитами в породах саксаганської світи. Рудоконтролюючими структурами є зони насувів, дроблення і розсланцювання на крилах і у замку. Вони вміщують натрієві ураноносні лужно-амфібол-егіринові метасоматити з включеннями ураноносних залізисто-карбонатних, магнітит-мартит-гематит-карбонатних метасоматитів з альбітом, егірином, лужними амфіболами, церіолітом, кальцієвим гранатом, діопсидом. Вище (у гданцівській світі) розміщуються ураноносні альбітити і всередині — уран-скандій-ванадієві карбонат-лужні-акмітові і актиноліт-тремоліт-талък-карбонатні метасоматити (карбонатно(Mg, Ca)-лужні(Na) метасоматити). Головні мінерали жил: альбіт, менше представлені амфіболи, егірин, гідрослюди, хлорит. Частка гематиту і магнетиту 10—15 % загальної кількості. Уранові мінерали (бранерит, уранініт, рідше настуран, малакон, сфен і апатит) утворюють розсіяну вкрапленість, а також скупчення у вигляді смуг.

До тіл залізисто-карбонатних метасоматитів приурочено декілька пошарових зон уранової мінералізації. Уранінітові руди вміщують доломіт, сидероплезит, анкерит, мезитит, пістомезит, магнетит, гематит, егірин, родузит, талък, гранат, гідробіотит, хлорит, альбіт, пірит, апатит, малакон. У найбільш зруденілих ділянках уранініт асоціює з доломітом, у

більш бідних — з залізо-магнезійними карбонатами і анкеритом. Кофініт-настуран-бранеритові руди пов'язані з накладеними процесами окислення бранеритових руд, які спричиняють формування хлориту, біотиту, вторинних карбонатів. Характерним є розвиток гематиту і гідроксидів заліза, що може свідчити про відновлення урану під час окислення заліза.

Тобто утворення урану, як і в Інгульському мегаблоці, пов'язане з лужним натрієвим метасоматозом, накладеним після утворення гданцівської світи. Вірогідно, під час максимального винесення урановмісних флюїдів 1,8–1,65 млрд років тому в процесі карбонатно-фторидно-натрієвого метасоматозу, що був проявлений майже на усьому УЩ. Активність фтору і натрію, що визначала лужний характер розплавів і розчинів, у центральній частині щита зберігалася весь час формування масивів анортозитів — гранітів рапаківі. У шарі часткового плавлення відбувався ланцюг взаємодій з оточуючими породами, розбавлення наявними в корі розплавами і водними флюїдами (з хлором і калієм). Зміна рН середовища зумовлювала розпад комплексних сполук і вивільнення групи уранілу, відновлення урану до U^{4+} у присутності графіту і магнетиту і на геохімічних бар'єрах з кислотою реакцією, а активність гідроксил-іонів забезпечувала утворення бранеритової структури [3].

Особливістю метасоматичних флюїдів, що утворюють залізо-карбонатні метасоматити, є присутність мінералів (хлориту, тальку, егірину, лужних амфіболів), що вказують на високі температури і мантіїні глибини (високий тиск) під час відокремлення флюїдів-розплавів, з яких вони утворені. Магматичні розплави, з якими пов'язані альбітити Інгульського мегаблока, диференційовані на межі кора—мантія і в корі. В ІКШЗ частина карбонатних флюїдів представлена магнезійними різновидами, а асоціація урану і доломіту може свідчити про глибинне джерело також і урану. Наявність заліза (а не калію) також є опосередкованою ознакою підвищеного окислювального потенціалу, тобто значної глибини, з якої відбувається відокремлення первинних флюїдів. Уран виноситься більш лужними кальцій-магнезійними карбонатними флюїдами, а його відновлення проходить як результат окислення заліза і утворення гематиту.

Ще однією особливістю цього родовища є, безперечно, багаторазова поява мантіїних флюїдів і різноманітні метасоматичні перетворення, що накладені на породи гданцівської світи, тобто після 2,0 млрд років тому.

Родовища гідротермальні, що свідчить про значно менший рівень ерозійного зрізу, ніж у ГШЗ. Усі руди є гідротермально-метасоматичними утвореннями, які накладено на метаморфізовані первинно осадові породи, що були розташовані на глибині менш ніж 8 км.

Метаосадова конгломерато-пісковикова формація знаходиться в основі палеопротерозойського розрізу криворізької серії. В рудовмісній конгломерато-пісковиково-кварцитовій товщі головний мінерал — настуран, який нерівномірно розсіяний і концентрується в ділянках, збагачених піритом. Рідше зустрічається уранініт. Присутній урановмісний твердий бітум двох генерацій: цемент і заповнюючий тріщини. Монацит представлений добре обкатаними зернами та їх уламками. Достовірно встановлені уламкові радіоактивні мінерали, накопичення яких відбувалося за рахунок перевідкладення, аутигенні сульфіди, сидерит і уранові мінерали, утворені на стадії діагенезу осадів, епігенетичні уранові мінерали, утворені на стадії метаморфізму. Вік циркону з кварцових пісковиків — 3,62, 3,05–3,02, 2,75–2,74 млрд років, з конгломератів — 2,76, 2,58–2,55 млрд років, монациту — 2,46 млрд років [8].

Це гібридна формація, в якій об'єднані руди різного складу та генезису. Монацит переважно кластогенний. В архейських тоналітах і трондьємітах, що утворюють граніто-гнейсові куполи СПМБ, вміст монациту незначний. Його кількість збільшується у гранітах, що вміщують мікроклін. Тому, найімовірніше, його поява пов'язана або з інтрузивними породами токівського та мокромосковського комплексів, або з анновськими гранітами, вік яких становить 2,66–2,6 млрд років. Мінерали урану формуються під час просочування скрізь кластогенну товщу глибинних флюїдів, аналогічних тим, з яких утворені руди Жовторіченського родовища. Мінералоутворення відбувається внаслідок заповнення і цементування пустот.

Висновки. Зіставлення рН-Eh умов, що існували в розплавах докембрію, з геохімічною поведінкою урану і торію показало, що ці елементи не могли бути активні в окислених розплавах і флюїдах архею. На межі архей–протерозой окислені і кислі флюїди замінюються нейтральними, а потім слабколужними водними хлоридно-калієвими, що зумовлює підвищення активності торію і дещо менше – активності урану, які у магматичному процесі можуть бути рухомими у складі хлоридних сполук. Тому їх накопичення відбувається в протерозой, найістотніше – під час формування глиноземистих бердичівських і кіровоградських гранітів та пов'язаних з ними пегматитів (переважно торію). Оскільки торій є рухомим у вигляді хлоридних комплексів у складі слабколужних флюїдів з калієм, то можна очікували його накопичення в магматичному і пегматитовому процесах.

Уран (U^{6+}) також є рухливим у вигляді хлоридних комплексів у магматичному і пегматитовому процесах. Однак значно більшою мірою – у складі карбонатних комплексів у водних розчинах, стійкість яких залежить від Eh-pH середовища і температури. Збагачення ураном відбувається пізніше в процесі просочування по проникних зонах глибинних карбонатно-фторидно-натрієвих розчинів. Їх поява фіксується близько 2,0 млрд років тому, а максимальне накопичення в них урану – 1,8–1,65 млрд років тому. Для підвищення концентрацій урану необхідна його поява у складі карбонатно-фторидних розчинів з натрієм і глиноземом та лужне середовище. Ці розчини переносять уран, який утворює родовища або внаслідок змішування з водними хлоридно-калієвими розчинами корових осередків плавлення (в Інгульському мегаблоці), або внаслідок окислення глибинних флюїдів на геохімічних бар'єрах, що містять залізо та графіт (у шовних зонах). Для утворення бранериту і уранініту необхідне не тільки випадіння урану (ураніл-іона) зі складу комплексу, але й відновлення до U^{4+} . Тому більш підвищені його концентрації у рудопроявах, що пов'язані з гідротермальним процесом, в якому відбувається зміна лужності та відновлювальних умов.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Усенко О.В. Эволюция мантийных расплавов и флюидов в докембрии. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 7. С. 99–104. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.099>
2. Griffin W., Belousova E., O'Neill C., O'Reilly S.Y., Malkovets V., Pearson N., Spetsius S., Wilde S. The world turns over: Hadean–Archean crust–mantle evolution. *Lithos.* 2014. **189**. P. 2–15.
3. Усенко О.В. Месторождения полезных ископаемых Кировоградского рудного района Украинского щита: связь с глубинным процессом. *Геофиз. журн.* 2013. **35**, № 6. С. 128–145.
4. Арбузов С.И., Рихванов Л.П. Геохимия радиоактивных элементов. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. 300 с.
5. Вольфсон Ф.И., Королев К.Г. Условия формирования урановых месторождений. Москва: Недра, 1990. 288 с.

6. Коваленко Н.И., Рыженко Б.Н., Присягина Н.И., Бычкова Я.В. Экспериментальное исследование растворимости уранинита в водных растворах HCl при 500 °C и 1 кбар. *Геохимия*. 2011. № 3. С. 269–276.
7. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины: Белевцев Я.Н. (ред.). Киев: Наук. думка, 1995. 396 с.
8. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1. Металлические полезные ископаемые: Щербак Н.П. (ред.). Киев, Львов: Центр Европы, 2005. 785 с.

Надійшло до редакції 17.07.2020

REFERENCES

1. Usenko, O. V. (2015). The evolution of mantle melts and fluids in Precambrian. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 7, pp. 99-104. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.099>
2. Griffin, W., Belousova, E., O'Neill, C., O'Reilly, S. Y., Malkovets, V., Pearson, N., Spetsius, S. & Wilde, S. (2014). The world turns over: Hadean – Archean crust – mantle evolution. *Lithos*, 189, pp. 2-15.
3. Usenko, O. V. (2013). Mineral deposits of the Kirovograd ore district of the Ukrainian shield: connection with the deep process. *Geophys. J.*, 35, No. 6, pp. 128-145 (in Russian).
4. Arbuzov, S. I. & Rikhvanov, L. P. (2010). *Geochemistry of radioactive elements*. Tomsk: Izd-vo TPU (in Russian).
5. Wolfson, F. I. & Korolev, K. G. (1990). *Conditions for the formation of uranium deposits*. Moscow: Nedra (in Russian).
6. Kovalenko, N. I., Ryzhenko, B. N., Prisyagina, N. I. & Bychkova, Ya. V. (2011). An experimental study of the solubility of uraninite in aqueous HCl solutions at 500 °C and 1 kbar. *Geohimiya*, No. 3, pp. 269-276 (in Russian).
7. Belevtseva, Ya. N. (Ed.). (1995). *Genetic types and patterns of distribution of uranium deposits in Ukraine*. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
8. Shcherbak, N. P. (Ed.). (2005). *Metallic and nonmetallic minerals of Ukraine. Vol. 1. Metallic minerals*. Kyiv, Lviv: Center of Europe (in Russian).

Received 17.07.2020

O.V. Usenko

S.I. Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of the Ukraine, Kyiv

E-mail: usenko_ol@ukr.net

URANIUM-THORIUM MINERALIZATION PROCESS OF THE UKRAINIAN SHIELD SUTURE ZONES AND EVOLUTION OF THE COMPOSITION OF DEPTH FLUIDS IN PRECAMBRIAN

The geochemical properties of uranium and thorium and the geological structure of the ore occurrences of the Golovanevskaya and Ingulo-Inguletskaya suture zones are correlated with changes in the composition of mantle melts and fluids in the Archean-Paleoproterozoic. It is shown that the formation of uranium and thorium deposits on the Ukrainian shield became possible in the Proterozoic, when oxidized and acidic melts prevailing in the Archean mantle were replaced by neutral and alkaline water-chloride-potassium. This led to the accumulation of thorium (to a greater extent) and uranium (to a less extent) in granite magmas of the layer of partial melting of the crust, where they entered as chloride complexes. The ore occurrences of monazite in microcline granites and pegmatites of the Berdichev and Kirovograd complexes formed in the period 2.1-1.9 billion years ago are associated with these processes.

The enrichment of crustal centers of melting with uranium occurred most intensively after 2.0 billion years ago (a maximum of 1.8-1.65 billion years ago), when uranyl-carbonate ions entered the crust as a part of mantle carbonate-fluoride-sodium fluids, they were mixed with melts of existing melting centers. A change in the pH of the medium led to the decomposition of complex compounds and the release of the uranyl group, reduction of uranium to U^{4+} in the presence of graphite and magnetite, and at geochemical barriers with an acid reaction, and the activity of hydroxyl ions ensured the creation of a brannerite structure.

Keywords: *uranium, thorium, Ukrainian shield, suture zones.*