

А.А. ВАЛЬТЕР¹, М.П. ДИКИЙ², А.М. ДОВБНЯ²,
Ю.В. ЛЯШКО², А.І. ПИСАНСЬКИЙ¹, В.Ю. СТОРІЖКО¹

¹ Інститут прикладної фізики НАН України
40030, м. Суми, вул. Петропавлівська, 58
e-mail: avalter@iop.kiev.ua

² Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України
61108, м. Харків, вул. Академічна, 1

МІНЕРАЛОГІЯ УРАНУ ТА РАДІОАКТИВНА НЕРІВНОВАЖНІСТЬ РУД РОДОВИЩ АЛЬБІТИТОВОЇ ФОРМАЦІЇ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Ступінь відхилення від радіоактивної рівноваги асоціацій уранових мінералів зростає в такому напрямку: відносно крупнозернистий уранініт – суттєво кофінитові агрегати – бранерит – плівковий Са-уранініт, болтвудит. У тому ж напрямку зменшується вік мінералів, оцінений за U/Pb-співвідношенням. Пізній "плівковий" уранініт має сталий склад із співвідношенням Са/U=1:2. Цей мінерал і Са-болтвудит, імовірно, є новими мінеральними різновидами.

Вступ. Перспективи сировинної бази ядерно-енергетичної промисловості України пов'язані із родовищами урану в метасоматичних зонах вилуговування гранітоїдів і метаморфічних порід. Зони вилуговування мають переважно натрієву (альбітити) і рідше калієву (мікроклініти) специфіку. Альбітити можуть утворюватися по метаморфічних (зокрема залізистих) породах – вироблені родовища Першотравневе, Жовта ріка Криворівської металогенічної зони, а частіше – по гнейсах і гранітоїдах – родовища Центрально-українського рудного району [1, 2].

Альбітити складають значні за розміром геологічні тіла, що простежуються за глибиною та за латераллю від кількох сотень метрів до 2 км. Потужність альбітитових тіл – від десятків до сотень метрів. Альбітити зберігають текстурно-структурні особливості порід, що заміщуються. Головний мінерал вихідної породи – калішпат – зазвичай заміщується із збереженням епітаксичних орієнтацій, що підкреслює метасоматичний характер процесу (рис. 1).

Уранові руди, як правило, знаходяться у внутрішніх частинах альбітитових тіл і контролюються найпізнішими диз'юнктивними порушеннями. Потужність рудних тіл змінюється від кількох до десятків метрів, їх розміри в горизонтальній площині становлять від десятків до сотень метрів.

Вік альбітитів і родовищ урану в них повсюдно є близьким – 1,8 млрд років.

Головними носіями урану в рудах є мінерали чотиривалентного урану: уранініт, ортосилікат – кофінит і складні оксиди бранерит і давидит. У корах вивітрювання уранових руд встановлені мінерали шестивалентного урану. З мінералами урану парагенетичними є кальцит,

© А.А. ВАЛЬТЕР, М.П. ДИКИЙ,
А.М. ДОВБНЯ, Ю.В. ЛЯШКО,
А.І. ПИСАНСЬКИЙ,
В.Ю. СТОРІЖКО, 2008

гематит, магнетит. Мінералогія урану цих родовищ була досліджена у 1970–1980-х роках Є.В. Копчюновою, О.С. Авдоньїним, В.Т. Дубінчуком, Г.О. Сидоренко, І.Г. Мінеєвою, Ф.І. Ракович, Н.Г. Корневою, С.П. Чумаковою, Г.Ф. Польською та ін. Забарвлення, ІЧ-спектроскопію і люмінесценцію мінералів урану вивчали О.М. Платонов, В.М. Хоменко, С.В. Геворк'ян, А.О. Матковський, А.М. Тарашан, Б.С. Горобець та ін.

Радіоактивність, радіоактивна рівновага. Перетворення ізотопів урану відбувається вздовж ланцюжків радіоактивного розпаду $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ і $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ з утворенням проміжних радіоактивних членів цих ланцюжків [3, 4].

З часом кількість радіоактивних ядер (нуклідів) певного сорту змінюється за законом [3, 4]

$$N = N_0 \exp(-\lambda t),$$

де N – кількість нуклідів, що утворилася за час t ; N_0 – вихідна кількість нуклідів певного сорту; $\lambda = \ln 2/T_{1/2}$ – стала розпаду; $T_{1/2}$ – період піврозпаду.

Коли попередні і подальші члени ланцюжка розпаду теж є радіоактивними, розв'язують систему диференціальних рівнянь, що приводить до умови рівноваги (вікове рівняння):

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots = \lambda_n N_n, \quad (1)$$

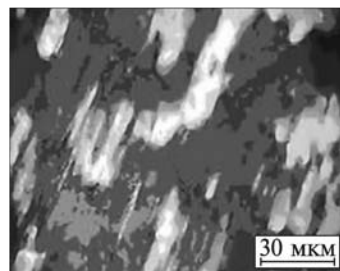
де λ_i – стала розпаду для ядер i -го нукліду; N_i – кількість його атомів; індекси 1, 2, 3... n – нукліди – члени ланцюжків розпаду.

Оскільки значення $T_{1/2}$ для материнських радіонуклідів ланцюжків розпаду істотно вищі за $T_{1/2}$ всіх проміжних членів, зменшенням концентрацій ^{238}U і ^{235}U зазвичай нехтують. Тоді вираз (1) набуває точності 99,9 % за час $t \approx 10 T$, де T – період піврозпаду найбільш довгоіснуючого з членів радіоактивного ланцюжка. Рівень точності 99 % досягається приблизно за час $6,6 T$, а практично важливий – 90 % – приблизно за $3,3 T$. Більшість членів ланцюжків розпаду сімейств ^{238}U і ^{235}U мають періоди піврозпаду, значно менші за геологічний вік мінералів чи час можливої останньої геохімічної зміни руди (t). Винятком є ^{234}U , ^{230}Th і ^{231}Pa . Таким чином, радіоактивна рівновага, що відповідає найвищому рівню радіоактивності уранової руди, встановлюється приблизно за 1,6 млн років (99 %) та 800 тис. років (90 %). Це, відповідно, приблизно 6,6 і 3,2 періоду піврозпаду ^{234}U . Уранові руди, що мають помітне відхилення від радіоактивної рівноваги, є молодими, або такими, що через геологічно нещодавні процеси зазнали селективного винесення чи привнесення певних довгоіснуючих радіоактивних нуклідів.

За даними підприємства "Кіровогеологія", відхилення від радіоактивної рівноваги інколи спостерігають у рудах пухкого чохла і кори вивітрювання. Для глибинних руд родовищ у кристалічних породах зсуви рівноваги вважали нехарактерними і спеціально не досліджували.

Під час розробки методу датування молодих уранових руд за відхиленням від радіоактивної рівноваги, що визначали безпосередньо за даними прецизійної

Рис. 1. Мікроклін-пертит, заміщений низьким альбітом різної орієнтації. Світле – колишні пертитові вrostки, темне – колишня мікроклінова матриця. Новокосянтинівське родовище. Зразок 2055/1, гл. 804,6 м. Шліф, Ni X



гамма-спектрометрії, нами були досліджені для порівняння зразки уранових руд родовищ альбітитової формації України. Всупереч очікуванню, в переважній кількості зразків спостерігався помітний зсув рівноваги [5].

Ступінь відхилення від рівноваги є важливим у визначенні вмісту урану за радіоактивністю і для розуміння новітньої геологічної історії родовищ і руд.

У статті подано результати прецизійної гамма-спектрометрії й дані щодо вивчення уранових мінералів 12 репрезентативних проб руд чотирьох родовищ Українського щита.

В усіх зразках зафіксовані нерівноважні співвідношення всередині радіоактивних ланцюжків: $(\lambda N)_{238\text{U}} > (\lambda N)_{230\text{Th}}$ і $(\lambda N)_{235\text{U}} > (\lambda N)_{231\text{Pa}}$.

Методи дослідження. Для вивчення характеру розподілу уранових мінералів застосовували авторадіографічний метод, що включав оригінальну методику виготовлення ультратонких зрізів і утримання зразків під час експозиції. Була використана високочутлива фотоплівка RT-1 виробництва ВАТ "ТАСМА-Холдинг" (Казань, Росія).

Аналіз хімічного складу проводили за спектрами характеристичного рентгенівського випромінювання на сканувальних мікроскопах-мікроаналізаторах.

Рентгенографічні дослідження виконували методом Дебая на приладі УРС-55а. Способом поліпшення геометрії опромінювання вдалося знизити середній час експозиції до 1 год (камера РКД 57,3 мм, Cu-випромінювання) за маси зразків $\sim 10^{-3}$ г. Для камери подвійного діаметра експозицію збільшували.

Для вивчення ступеня наближення руд до радіоактивної рівноваги застосовували безпосередньо обробку прецизійних γ -спектрів. Вимірювання інтенсивностей γ -випромінювання руд здійснювали за допомогою Ge(Li)-детектора об'ємом 50 см³ і роздільною здатністю 1,8 кеВ для лінії 1322 кеВ. Для зниження рівня фону детектор помістили в багаточаровий захист, що складався з шарів міді і шарів СаСО₃ завтовшки 5 мм. Це дало змогу мінімізувати наважку до 1 г і вимірювати інтенсивності ліній із точністю 5 %. Щоб уникнути виходу радону під час досліджень, зразки були капсульовані пластмасою, яка полімеризувалася на повітрі.

Удосконалили методику кількісної оцінки ефективного віку мінералів урану за U/Pb-співвідношенням. Припустили, що концентрації свинцю в уранових мінералах виникають тільки через радіоактивний розпад атомів урану. Це справедливо через незначну концентрацію нерадіогенного ²⁰⁴Pb (на рівні, меншому за 0,1 % [1]) і торію та, відповідно, похідного від нього ²⁰⁸Pb (менше 0,1 % у наших зразках).

Співвідношення ізотопів урану прийняте сталим, що дорівнює на цей час: $a_1 = 0,0072$ для ²³⁵U і $a_2 = 0,9928$ для ²³⁸U. Тоді вік мінералу можна оцінити через систему рівнянь накопичення з часом кожного ізотопу свинцю [3]:

$$^{207}\text{Pb} = ^{235}\text{U} (e^{\lambda_1 t} - 1), \quad (2)$$

$$^{206}\text{Pb} = ^{238}\text{U} (e^{\lambda_2 t} - 1), \quad (3)$$

де сталі розпаду ²³⁵U $\lambda_1 = 9,8485 \cdot 10^{-10}$ 1/рік та ²³⁸U $\lambda_2 = 1,55125 \cdot 10^{-10}$ 1/рік.

Оскільки

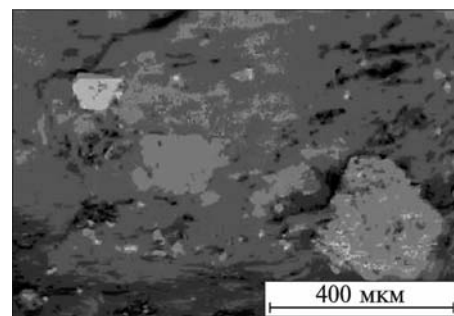
$$\begin{aligned} \text{Pb} &= ^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb} = ^{235}\text{U} (e^{\lambda_1 t} - 1) + ^{238}\text{U} (e^{\lambda_2 t} - 1) = \\ &= a_1 \cdot \text{U} (e^{\lambda_1 t} - 1) + a_2 \cdot \text{U} (e^{\lambda_2 t} - 1) = \text{U} (a_1 \cdot e^{\lambda_1 t} + a_2 \cdot e^{\lambda_2 t} - 1), \end{aligned}$$

то

$$a_1 \cdot e^{\lambda_1 t} + a_2 \cdot e^{\lambda_2 t} - 1 = \text{Pb}/\text{U} = 0. \quad (4)$$

З рівняння (4) визначали t чисельними методами: надаючи t послідовно зростаючі значення, знаходили інтервал, на кінцях якого ліва частина рівнян-

Рис. 2. Кристали уранініту (великий і ланцюжок дрібних) у матриці альбіту й шаруватих силікатів із рудопрояву в Адабашській зоні розломів. Св. 5727, пл. 536 м. Оптичний мікроскоп, відбите світло. Склад перевірено електронним мікроскопуванням



ня (4) набуває значень протилежного знаку, а потім – корінь рівняння (4) на цьому інтервалі методом хорд за відомою програмою алгоритмічної мови ПАСКАЛЬ [6]. Визначивши t , з рівнянь (2) і (3) оцінювали співвідношення вмісту ізотопів радіогенного свинцю.

Результати вивчення мінералів урану. Мінерали урану є специфічними в тому відношенні, що їх кристали після утворення зазнають постійних пошкоджень і змін через випромінювання і розпад радіонуклідів. Під впливом дії високоенергетичних частинок, що утворюються під час розпаду, кристалічна будова мінералів “розхилюється”, кристали стають дефектними. В результаті цього підвищується їх здатність до змін під дією природних хімічних агентів (насамперед води).

За оцінкою [7], при кожному акті α -розпаду атоми переходять у збуджений стан в об’ємі кристала приблизно 1 нм^3 . Збуджені радіогенні атоми (атоми віддачі) знаходяться в межах пошкоджених унаслідок розпаду ділянок кристала і в першу чергу виводяться з кристалічних ґраток, що і є причиною виникнення радіоактивної нерівноваги. Цим зумовлена залежність ступеня відхилення від радіоактивної рівноваги від кристалічної структури і питомої поверхні кристалів уранових мінералів [8] (табл. 1).

Нові дані щодо мінералів урану подані нижче в порядку зростання відхилення від радіоактивної рівноваги.

Найбільш рівноважними є руди з відносно крупнозернистим **уранінітом**, що утворює ізометричні зерна, іноді кристали кубічної чи кубо-октаедричної форми розміром від кількох десятків мікрометрів до приблизно 0,5 мм (рис. 2). Внутрішня будова цих кристалів дуже складна (рис. 3).

На рентгенограмах мінералу зафіксовані лише дифракційні максимуми уранініту з параметром елементарної комірки a_0 0,542–0,543 нм. Зниження значення a_0 відносно стехіометричного UO_2 зазвичай пов’язують [9] із частковим окисненням $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$. У нашому випадку це може бути також наслідком заміщення $\text{U} \rightarrow \text{Ca}$. Склад найчистіших зерен уранініту за масою становить (середнє з 10), %: $\text{Na}_2\text{O} - 0,5 \pm 0,24$; $\text{SiO}_2 - 0,8 \pm 0,1$; $\text{CaO} - 1,74 \pm 0,11$; $\text{PbO} - 23,02 \pm 0,54$; $\text{U}_3\text{O}_8 - 72,41 \pm 0,84$. З електронно-мікроскопічних картин розподілу елементів видно (рис. 3), що кальцій і свинець входять до складу мінеральних зерен, а натрій, кремній та інші елементи-домішки – до мінеральних включень.

В окремих аналізах уранініту трапляються в кількостях до 3 % церій чи ітрій та десятки частки відсотка Mn, Mg, Sr, K.

Оцінений за Pb/U-співвідношенням вік уранініту становить $2,0 \pm 0,07$ млрд років. Це значення є цілком правдоподібним і вказує на відносну закритість системи стабільних ізотопів у межах зерна з часу утворення мінералу.

Тетрагональний ортосилікат урану **кофінит** (рис. 4) досить широко представлений у пробах руд Мічуринського, Северинського та Ватутінського родо-

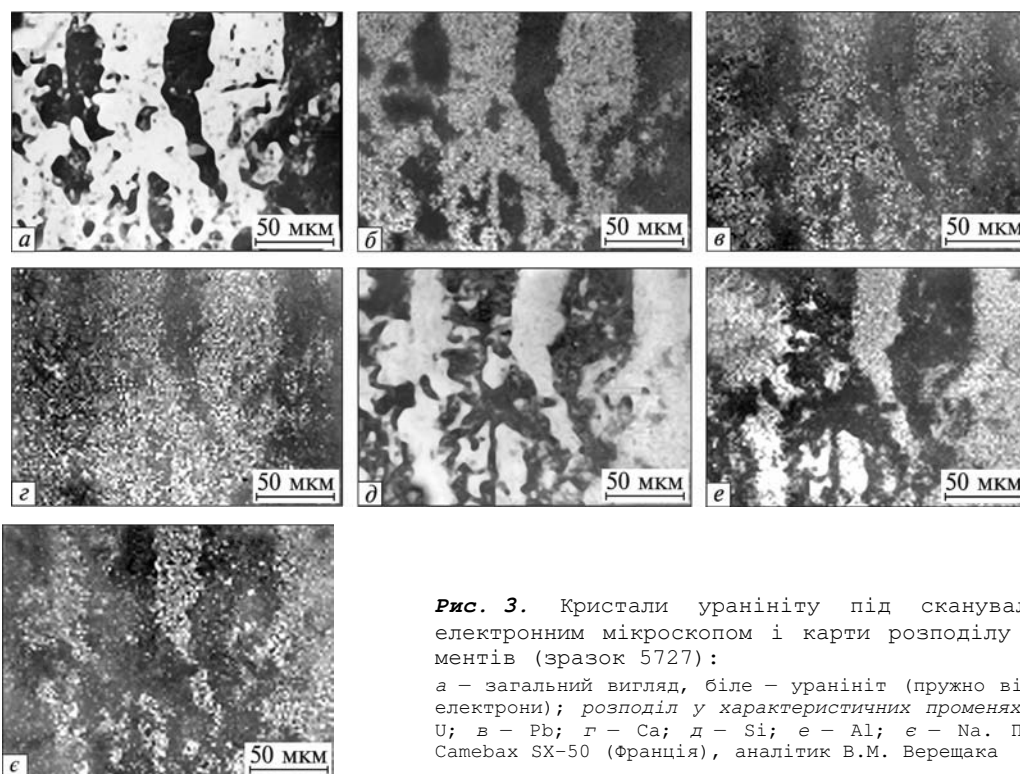


Рис. 3. Кристали уранініту під сканувальним електронним мікроскопом і карти розподілу елементів (зразок 5727):
 а – загальний вигляд, біле – уранініт (пружно відбиті електрони); розподіл у характеристичних променях: б – U; в – Pb; г – Ca; д – Si; е – Al; є – Na. Прилад Camebax SX-50 (Франція), аналітик В.М. Верещака

вищ. Подовжені тонкі кристали кофініту розвиваються в інтерстиціях між зернами, в облямівках мікрожеод, центральна частина яких часто-густо відповідає за складом калішпату. Тут крім кофініту можлива наявність подібних до нього за морфологією мікрокристалів уранофану, що діагностуються за високим вмістом кальцію в агрегатах.

Форма скупчень мікрозерен кофініту (зразки 5727 – прояв в Адабашській розломній зоні, 43/163 – Ватутінське родовище) іноді вказує на їх утворення за уранінітовими кристалами.

Хімічний склад найбільш чистого кофініту (рис. 4), (середнє з трьох) %: Al_2O_3 – 0,9; SiO_2 – 15; CaO – 2,5; Fe_2O_3 – 1,4; U_2O_3 – 65.

За співвідношенням U/Pb вік кофінітових агрегатів переважно (5 зразків) лежить у межах 0,8–1,1 млрд років, середнє – $0,94 \pm 0,07$. Проте визначено одне зерно досить молодого кофініту (0,3 млрд років) (рис. 4) і одне в центрі псевдоморфози по уранініту віком 2 млрд років.

Бранерит поширений у пробах руд Мічурінського і Ватутінського родовищ. Виявилася складна будова його зерен (рис. 5; табл. 2). Якщо зовнішня частина кристалів досить задовільно відповідає за складом формулі бранериту $(U,Ca)(Ti,Fe)_2O_6$, то їх внутрішню частину за даними мікрозондових аналізів визначити неможливо. Атомне співвідношення катіонів у цьому матеріалі приблизно таке: $(Ca,Pb,U) : (Ti,Fe) : Si \sim 1:2:3$. Якщо знехтувати дуже малою кількістю урану, ймовірну формулу мінералу можна записати як $(Ca,Pb)(Ti,Fe)_2[Si_3O_{10}]$. Якщо частину атомів (Ti,Fe) помістити до одної групи із Si, можна припустити подібність мінералу до гіпотетичної крихкої слюди, але, швидше за все, це є мінеральна суміш.

За результатами 7 аналізів (табл. 2), атомне співвідношення Pb/U відповідає віку $1,07 (\pm 0,07)$ млрд років.

Таблиця 1. Ступінь нерівноважності, фазовий склад і розмір кристалітів уранових руд

Родовище, номер зразка	Радіоактивність відносно рівноваж- ної за ураном-238	Мінерали урану	Оцінка розміру монокристалічних ділянок уранових мінералів, мкм
Рудопрояв в Адабашській розломній зоні			
6007	1,000	Ураніт	10
5727	0,972	"	10
6025	0,963	"	10
Ватутінське родовище			
50/228	0,954	Дрібнозернистий ураніт і розсіяний (сорбований(?)) уран	<10
62/228	0,907	Тонке зростання кофініту, болтвудиту (?), реліктів уранініту	10
43/163	0,889	Облямівки дрібнозернистого слюдисто-настуранового (?) з кофінітом агрегату навколо зер- ен калішпату, що заміщується	1
Северинське родовище			
5/326	0,926	Бранерит в асоціації з апа- титом і цирконом	0,5
7/326	0,926	Кофініт, хейвіїт(?)	1
12/326	0,917	Домішка урану в цирконі, розсіяний уран в оксидах за- ліза і піриті	40
12/326-б	0,796	Мікропрожилки Са-болтвудиту	0,7
12/326-у	0,796	Мікропрожилки Са-уранініту	0,5
Мічуринське родовище			
34/132	0,926	Кофініт	10
5/106	0,880	Тонкі зростання бранериту з нерудними мінералами	3
82/132	0,824	Заміщення бранеритом уранв- місного титаносилікату каль- цію і свинцю	5

У пробі 12/326 Северинського родовища виявлено тонкі прожилки із пізними урановими мінералами, на які припадає більша частина цього елемента проби. Мінерали характеризуються найвищим відхиленням від радіоактивної рівноваги. В одних випадках на відколі переважає яскраво жовтий мінерал – **кальціймісний болтвудит**, в іншому – чорний непрозорий – тонкокристалічний **плівковий ураніт**, що містить кальцій.

Болтвудит – моноклінний мінерал шестивалентного урану, названий на честь американського радіохіміка Б.Б. Болтвуда, що працював переважно на межі XIX–XX ст. у Єльському університеті (США). Цікаво, що саме Б.Б. Болтвуд уперше в 1905 р. установив стале співвідношення радію і урану в рудах, тобто його можна вважати засновником вивчення радіоактивної рівноваги руд. Склад болтвудиту характеризується атомними співвідношеннями $U:Si:\Sigma(Na+K) = 1:1:1$; він містить мінливу кількість легких компонентів. Рентгенографічні дані отримані вперше в [10]. Останні дані з розшифрування кристалічної структури мінералу привели до формули $(K,Na) [(UO_2)(SiO_3)(OH)] \cdot 1,5H_2O$ [11].

Уперше болтвудит з альбітитів описаний за результатами точних методів у публікації [12] як "промежуточный член гипотетического изоморфного ряда

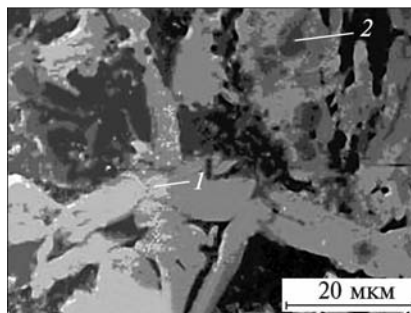
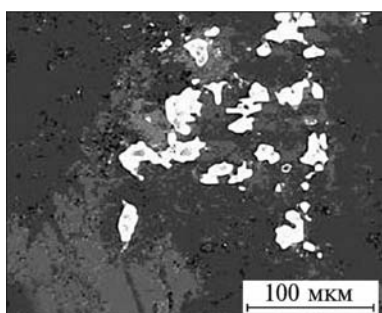


Рис. 4. Кофініт (білі зерна) в андрадитовому (сірі зерна) альбітіті (чорне). Зразок 34/132. Мічурінське родовище. СЕМ-знімок у відбитих електронах. Camscan-S4 (Oxford). Аналітик С.М. Романенко

Рис. 5. СЕМ-зображення бранеритової руди, зразок 82/132, Мічурінське родовище. Пружно відбиті електрони. Помітні світлі подовжені кристали бранериту (1), що обростають ядро мінералу сірого кольору, тобто з меншим середнім атомним номером (2). Camebax SX-50 (Франція). Аналітик В.М. Верещака

«болтвудит-казолит»". За складом та дифракційними даними подібний до вивченого нами мінерал з посиланням на ідентичність рентгенівських даних до болтвудиту охарактеризований І.Г. Мінеєвою [1].

Болтвудит з родовищ України відрізняється від типового постійною наявністю кальцію.

Нами болтвудит однозначно діагностований за порошкограмою (табл. 3). Індексція виконана за аналогією з даними [10].

Перерахунок значного обсягу мікрозондових аналізів засвідчує суттєво кальцієвий склад дослідженого болтвудиту, що для цього мінералу не є характерним. Проте співвідношення великих катіонів (Ca : Na : K за переваги Na і Ca) є дуже мінливим. Зазвичай кальцій складає від третини до половини атомних кількостей цих катіонів. Характер ізоморфізму не можна вважати остаточно встановленим, але баланс валентностей витримується краще у разі допущення заміни $2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$.

Середній хімічний склад болтвудиту, масова частка (9 визначень), %: $\text{UO}_2 - 56,78 \pm 1,20$; $\text{K}_2\text{O} - 0,94 \pm 0,06$; $\text{CaO} - 3,23 \pm 0,41$; $\text{Na}_2\text{O} - 1,43 \pm 0,22$; $\text{MgO} - 0,60 \pm 0,20$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,99 \pm 0,19$; $\text{SiO}_2 - 9,38 \pm 0,60$; атомна частка (9 визначень), %: U - $12,75 \pm 0,46$; K - $1,27 \pm 0,06$; Ca - $3,66 \pm 0,45$; Na - $2,91 \pm 0,40$; Mg - $0,88 \pm 0,25$; Al - $1,19 \pm 0,18$; Si - $9,86 \pm 0,26$.

За рентгенівськими (табл. 3) та електронно-мікроскопічними даними Ca-болтвудит утворює тонкі зростання з уранофаном. Характерні також грубіші зростання із кальцитом. Проте переважна частина кальцію, безумовно, має структурну природу.

Входження Ca в болтвудит може бути різним. Відомо [10, 11], що мінерали уранілу із співвідношенням атомів U : Si = 1 : 1, зокрема болтвудит і уранофан, утворюють зовсім подібні, паралельні до осі *b* шари з тетраєдрів SiO_4 і пентагональних дипірамід UO_7 . Такі шари зв'язані в структуру мінералу через іони Ca в уранофані та K чи Na – у болтвудиті. Можна уявити, що в Ca-болтвудиті наявне неупорядковане чергування уранофанових і болтвудитових шарів або проявлений справжній ізоморфізм $2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ в межах усіх пакетів. Непрямим свідченням реальності першого варіанта є те, що на рентгенограмі нашого матеріалу (табл. 3) не розрізнився максимум 020, що вказує на неупорядкованість структури уздовж осі *b*.

Болтвудит утворює кірочкоподібні агрегати завтовшки до кількох десятків мікрметрів (рис. 6).

Таблиця 2. Середній склад уранових мінералів зразка руди 82/132 Мічурінського родовища (визначено В.М. Верещакою на електронному мікроаналізаторі SX-50 з кристалічним детектором)

Бранерит (1 – див. на рис. 5)			Титаносилікат кальцію, заліза, свинцю (2 – див. на рис. 5)		
Компонент	Середнє	Помилка середнього (n = 7)	Компонент	Середнє	Помилка середнього (n = 7)
Масова частка, %					
PbO	6,17	0,18	PbO	17,53	0,65
UO ₂	39,18	2,10	UO ₂	0,77	0,23
CaO	3,15	0,12	CaO	5,44	0,95
SiO ₂	2,31	0,87	SiO ₂	33,33	1,23
TiO ₂	24,49	2,68	TiO ₂	28,57	1,13
FeO	2,08	0,27	FeO	4,01	0,26
Відносна атомна кількість					
Pb	1,64	0,07	Pb	2,45	0,92
U	8,81	0,88	U	0,09	0,03
Ca	3,37	0,04	Ca	3,06	1,15
Si	2,32	0,18	Si	17,27	6,52
Ti	17,76	1,14	Ti	11,14	4,20
Fe	1,67	0,16	Fe	1,75	0,66

Таблиця 3. Результати розрахунку та інтерпретації дебаєграми болтвудиту, зразок 12/326

Северинське родовище, 12/326			Еталонна розрахункова рентгенограма болтвудиту, за [9] *			
№ п/п	I	d/n, нм	№ п/п	I	d/n, нм	Віднесення ліній
1	1 шир.	0,76				** (200)Ur + (200)β-Ur
2	7 шир.	0,67	1	100	0,6808	100
			2	31	0,639	001
3	3	0,54	3	17	0,5455	$\bar{1}01$
4	5 шир.	0,47	4	30	0,4739	011
			5	14	0,4317	$\bar{1}11$
5	1	0,387				** (040)Ur + (131)β-Ur
6	5	0,356	6	28	0,3568	111
			7	28	0,3532	020
			8	19	0,3413	$\bar{2}01$
			9	26	0,3404	200
7	3	0,314	10	44	0,3135	120
8	10	0,294	11	14	0,2965	$\bar{1}21$
			12	32	0,253	$\bar{1}12$
			13	34	0,2911	012
9	2	0,247	14	13	0,2466	112
10	1	0,219	15	12	0,2209	031
				2	0,2209	103
			16	12	0,2110	113
11	1	0,208				**Ur (d=2,10) + β-Ur (d=2,06)
12	4	0,1881	17			***320, 311, $\bar{1}32, 032, 103$
13	1	0,1743	18			***040, $\bar{3}13, 132,$

* Лінії малої інтенсивності (I < 10 у столбальній шкалі) опущені. ** Лінія відсутня на еталонній розрахунковій дифрактограмі, але є в деяких природних зразках [10], відповідає найінтенсивнішим максимумам уранофану (Ur) та β-уранофану (β-Ur). *** Лінії за межами даних еталонної розрахункової порошкової [10], наявні на дифрактограмі [12] як найінтенсивніші лінії відповідних діапазонів.

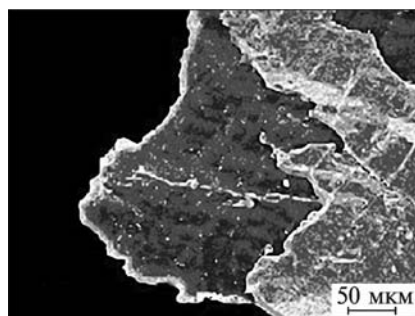
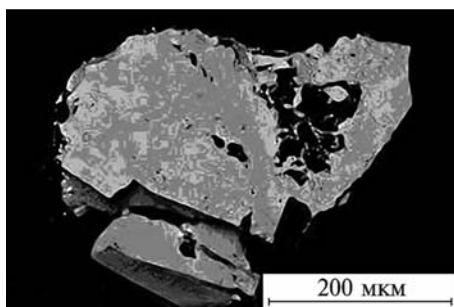


Рис. 6. Са-болтвудит у відбитих електронах. Темне – альбіт. Зразок 12/326, Северинське родовище. Прилад Camscan-S4 (Oxford). Аналітик С.М. Романенко

Рис. 7. Плівка кальцієвого уранініту (біле) на поверхні альбіту (сіре). Перпендикулярно до площини рисунку виходить прожилок кальцієвого уранініту переважно глобулярної будови. Сканувальний електронний мікроскоп-мікроаналізатор JSM 6060 LA, відбиті електрони. Аналітик Д.П. Дьоменко

Справжні розміри кристалів Са-болтвудиту, за даними оптичних спостережень, не перевищують 20 мкм.

Показники заломлення дослідженого зразка болтвудиту: $n_g' \approx 1,680$; $n_p' \approx 1,645$, що дещо нижче довідкових даних [9] для болтвудиту звичайного складу.

Зерна Са-болтвудиту містять певну кількість свинцю. Співвідношення Pb/U становить у середньому 0,08, максимальне – 0,17. Якщо припустити, що весь свинець є радіогенним і не привносився, а тільки екстрагувався з мінералу, то треба взяти до уваги як істинну більшу цифру, що відповідає віку мінералу, – приблизно 1,0 млрд років.

У пробі руд Северинського родовища спостерігали також тонкозернистий **“плівковий” уранініт**, відмітною рисою якого виявився помітний, майже сталий вміст кальцію. Пізній уранініт, у складі якого постійно наявний кальцій, був установлений Є.В. Копчюною із співавторами в рудах цього і деяких інших родовищ урану альбітитової формації центральної частини Українського щита [14].

У нашому випадку мінерал утворює прожилки різних напрямків в альбітиті завтовшки від 1 до приблизно 100 мкм (рис. 7, 8).

Мінерал іноді асоціює з Са-болтвудитом, а також тонкозернистим кальцитом і смектитом. Свіжі зломи за товщиною прожилків – чорні з алмазним блиском. Поверхня плівок зазвичай матова через розвиток скупчень глобул уранініту, що розвиваються на контакті з альбітом і складають найтонші прожилки (рис. 8). Частинки проаналізовані В.М. Верещакою методом електронного зондування з кристалічними детекторами на приладі SX-50. За середнім з 18 визначень атомні співвідношення Са : $1/2U = 1 \pm 0,02$ з розкидом значень цієї величини 0,91–1,09. У деяких зразках встановлено ванадій (до 0,25 %).

Контури розподілу концентрацій урану і кальцію в усіх зернах, що були досліджені нами, збігаються, що вказує на належність цих елементів до одного мінерального носія.

Таке саме співвідношення атомних кількостей Са : U $\approx 1 : 2$ спостерігається і в глобулах.

Параметр елементарної комірки кальцієвого уранініту $0,537 \pm 0,001$ нм.

Описаний кальцієвий уранініт є пізнім мінералом уранових руд. За U/Pb співвідношенням вік плівкового уранініту оцінено в інтервалі 50–795 млн років. Як і для Са-болтвудиту, перевагу слід віддати більшому значенню. Відповідає уранініту з параметром елементарної комірки $a_0 = 0,537$ нм.

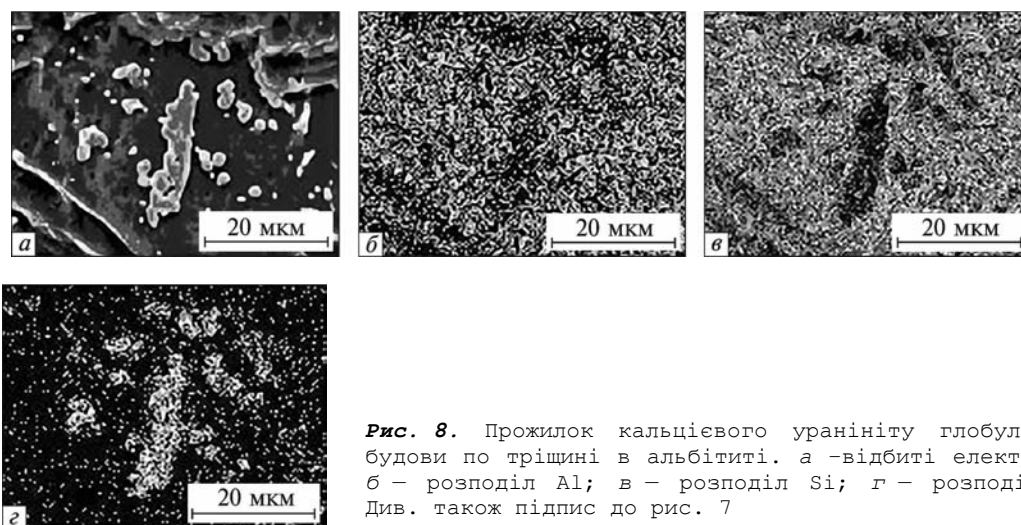


Рис. 8. Прожилок кальцієвого уранініту глобулярної будови по тріщині в альбітіті. а - відбиті електрони; б - розподіл Al; в - розподіл Si; г - розподіл U. Див. також підпис до рис. 7

Дані щодо фізико-хімічної системи CaO-UO_3 вказують на наявність у ній сполуки сталого складу $\text{CaU}_2\text{O}_{6,24}$ [15] із структурою флюориту та із сталою комірки $a_0 \approx 0,537$ нм, тобто фази, тотожної до вивченого в цій роботі "плівкового" Ca-уранініту. Попередні результати засвідчують, що вивчений кальцієвий уранініт, можливо, є раніше невідомим природним уран-кальцієвим оксидом сталого складу із структурою флюориту. Щоб з'ясувати це питання, потрібні додаткові структурні дослідження.

Висновки. У статті наведено нові дані стосовно уранових мінералів промислових руд родовищ альбітитової формації України. Первинний мінерал давніх руд урану – уранініт – набув значної дефектності, втративши через радіоактивні перетворення понад чверть вихідних атомів урану. Проте "закритий" координаційний тип структури і помітні розміри кристалів зумовили утримання в них продуктів розпаду.

Імовірно, що досліджені кофініт і бранерит утворилися значно пізніше під дією гідротермально-метасоматичних процесів чи давнього звітрювання. Бранерит утворився шляхом заміщення невідомого мінералу, а агрегати кофініту заміщували переважно уранініт. Цей процес змінення уранових руд дуже приблизно можна датувати 1 млрд років тому.

Можливо, дещо давніший бранерит, структура якого є більш відкритою (шари з TiO_6 -октаєдрів), виявився придатнішим для втрати радіоактивних атомів віддачі, ніж дещо молодший від нього структурний аналог циркону – кофініт.

Найпізніші уранові мінерали, що складають тонкі прожилки в первинній руді, через структурні причини (шаруватий болтвудит) або тонкий характер кристалів ("плівковий" уранініт) виявилися найсприйнятливішими до винесення радіоактивних атомів віддачі.

Ці мінерали мають суттєво кальцієвий склад, що не характерно для цих мінеральних видів і, можливо, відбиває наявність нових мінералів чи різновидів.

Наведені в статті дані дають змогу припустити наявність принаймні двох епох (періодів) утворення мінералів чотиривалентного урану в рудах Центральної альбітитової провінції Українського щита: перша, що близька за часом до утворення альбітитів (1,7-2 млрд років) і друга – вдвічі молодша. Відзначимо, що припущення про наявність віку змінених руд приблизно в 1 млрд років було раніше зроблено в неопублікованих працях ученими ВІМСа (Є.В. Копчюнова та ін.).

Геологічною подією останнього мільйона років, що мала важливий вплив на склад руд, було винесення довгоіснуючих продуктів розпаду урану, як з'ясувалося останнім часом, – переважно ^{234}U .

Автори вдячні Д.П. Дьоменку, В.М. Верещаці та С.М. Романенку за електронно-мікроскопічні дослідження, В.В. Чмілю – за пробопідготовку. Досліджені репрезентативні проби руд були отримані на договірних засадах за сприяння співробітників підприємства "Кіровгеологія" О.Ф. Маківчука, М.І. Куницького, В.А. Анісімова і О.М. Михайличенка. О.М. Москальов на тих самих засадах допоміг у оптичних визначеннях уранових мінералів. Цим колегами ми теж щиро вдячні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Бакаржиев А.Х. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. – Киев: Наук. думка, 1995. – 396 с.
2. Третьяков Ю.И., Бакаржиев А.Х., Маківчук О.Ф. и др. Уран // Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1. Металлические полезные ископаемые / Под ред. Н.П. Щербака и А.В. Боброва. – Киев; Львов: Центр Европы, 2005. – С. 594–638.
3. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.
4. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика. Т.1. Физика атомного ядра. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – С. 158–298.
5. Дикий Н.П., Ляшко Ю.В., Медведева Е.П. и др. Ядерно-физические методы определения возраста урановых руд // Изв. РАН. Сер. Физика Земли. – 2002. – **66**, № 10. – С. 1491–1493.
6. Бартків А.Б., Гринчишин Я.Т., Ломакович А.М., Рамський Ю.С. TURBO PASCAL: Алгоритми і програми: Чисельні методи в фізиці та математиці. – К.: Вища шк., 1992. – 247 с.
7. Сыромятников А.Н. Миграция изотопов урана, радия и тория и интерпретация радиоактивных аномалий. – Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1961. – 150 с.
8. Valter A.A., Dikiy N.P., Dovbnya A.N. et. al. The effect of mineral content of ancient uranium ores of Ukraine on the degree of its deviations from radioactive equilibrium // Problems of Atomic Sci. and Technology. Ser. Nuclear Physics Investigations (48). – 2007. – N 5. – P. 69–75.
9. Геология, геохимия, минералогия и методы оценки месторождений урана / Под ред. Б. Де Вино и др. – М.: Мир, 1988. – 332 с.
10. Stohl F.V., Smith D. K. The crystal chemistry of uranyl silicate minerals // Amer. Mineral. – 1981. – **66**, N 5/6. – P. 610–624.
11. Бернс П.К. Последние достижения в области изучения структур урановых минералов и кристаллохимии урана // Зап. Всерос. минерал. об-ва. – 2002. – Ч. 82, № 6. – С. 90–114.
12. Колченова Е.В., Авдоньин А.С., Сидоренко Г.А. Стадийность изменения тонкодисперсного урана в альбититах // Тр. Минерал. музея им. А.Е. Ферсмана. – 1975. – Вып. 24. – С. 68–78.
13. ASTM. Powder diffraction file. 8-301 Beta-Uranophane. 8-442 Uranophane. 83-1848 Boltwoodite. ICPDS, 1999.
14. Колченова Е.В., Авдоньин А.С., Дубинчук В.Т., Сидоренко Г.А. О кальцийсодержащей разновидности уранинита // Материалы по геологии урановых месторождений. Ураноносность Украины. Информ. сб. № 68. – М.: ВИМС, 1981. – С. 62–69.
15. Система CaO-UO_3 // Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Ч. 5. / Под ред. Р.Г. Гребенщикова. – Ленинград: Наука, 1991. – С. 141–143.

Надійшла 22.04.08

A.A. Val'ter, M.P. Dykyi, A.M. Dovbnya, Yu.V. Lyashko, A.I. Pisanskyi, V.Yu. Storizhko

URANIUM MINERALOGY AND RADIOACTIVE DISEQUILIBRIUM OF ORES FROM THE DEPOSITS OF THE ALBITITE FORMATION OF THE UKRAINIAN SHIELD

The degree of deviation from radioactive equilibrium in uranium minerals increases in the following way: relatively coarse-grained uraninite crystals – coffinite aggregates – brannerite – "membranous" Ca-uraninite, Ca-boltwoodite. In the same direction the age of minerals estimated by Pb/U-ratio increases. The late "membranous" Ca-uraninite has the constant ratio Ca:U=1:2. This mineral and Ca-boltwoodite are probably the new mineral variety.