

РАДІОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОСФОРИТІВ УКРАЇНИ

В.В. Гудзенко, С.Б. Шехунова, С.М. Стадніченко*Інститут геологічних наук НАН України**02054, вул. О. Гончара, 55-б, Київ, Україна*

Досліджено радіогеохімічні характеристики утворень трьох рівнів фосфатонакопичення на території України (Подільський виступ Українського щита, Придністров'я, венд; західний схил Українського щита; с. Худиківці, р. Калюс, верхній альб-сеноман; г. Кремінець, сеноман; Центральна частина Українського щита; с. Деринковець, середній еоцен, лютет). Встановлено, що вміст урану в досліджених зразках змінюється в широких межах: фосфорити венду характеризуються найнижчими, а крейдового віку – найвищими значеннями, що свідчить про їх різний генезис та спрямованість фосфогенезу; вміст торію в усіх вивчених зразках значно нижчий, ніж очікується відповідно до наукових уявлень; отримані значення співвідношення Th/U для фосфоритів крейдового віку свідчать про значний перерозподіл цих радіоізотопів у діагенезі; за торій-урановим та калій-урановим співвідношеннями особливе місце належить кулеподібним фосфоритам вендських відкладів Придністров'я, де перевага ^{40}K над ураном сягає 24,1; вміст усіх радіонуклідів у вмісних аргілітах венду вищий, ніж у пластовому фосфориті, що свідчить про перерозподіл у діагенезі фосфату та антибатність процесів концентрування фосфату та урану.

Ключові слова: фосфорити, радіогеохімічні особливості, співвідношення торій–уран, венд, альб-сеноман, еоцен, Україна.

Вступ. Фосфатогенез, як і багато інших геологічних процесів, відрізняється, з одного боку, спрямованістю та періодичністю, а з іншого – нелінійністю. Остання пов'язана як з багатофакторністю процесів надходження фосфору на поверхню Землі, потраплянням його в біологічні ланцюги та/або безпосередньо в басейни осадконакопичення, так і диференціацією в седиментогенезі (розчинення твердої фази, накопичення в рідкій та наступне осадження), перерозподілом у діагенезі, у ході метасоматозу та в корах вивітрювання. Завдяки цьому формуються різні генотипи фосфоритів – седиментаційно-діагенетичні, метасоматичні та інші, які характеризуються, зокрема, різними ультрамікросруктурами та мають мінеральну і геохімічну специфіку.

В осадковому чохла України в різних осадовопородних басейнах описано шість рівнів фосфатонакопичення (вендський, візейський, альб-сеноманський, сантон-кампанський, еоценовий та кіммерійський) [2, 3, 5, 6 та ін.]. Утворення трьох із них, які, за Ю.М. Сеньковським [6], пов'язані з головними фазами фосфогенезу давніх океанічних басейнів (фрагменти частин шельфових басейнів океанів Торнквіст та Тетис: Подільський виступ Українського щита, Придністров'я, венд; західний схил Українського щита; с. Худиківці, р. Калюс, верхній альб-сеноман; г. Кремінець, сеноман; Центральна частина Українського щита; с. Деринковець, середній еоцен, лютет), і були

досліджені з метою встановлення їх радіогеохімічних характеристик.

Методика досліджень. Дані з геохімії радіоактивних елементів та закономірності розподілу урану, торію, радію, калію, як у сучасних донних відкладах, так і в давніх басейнах седиментації, використовують для палеогеографічних реконструкцій, встановлення умов осадконакопичення, постседиментаційних та гіпергенних перетворень. Серед низки методів (хімічних, радіометричних, спектрометричних, лазерних, активаційних, треккових тощо), придатних для розв'язання згаданих задач, особливе місце належить напівпровідниковій гамма-спектрометрії високої роздільної здатності (ГСВРЗ).

За певних умов цим методом можна досліджувати зразки без подрібнення та гомогенізації, що доведено численними роботами спеціалістів Дельфтського технічного університету під керівництвом професора Волтербіка (*H. Wolterbeek*). На зразках стандартної форми, що близька до еталонних зразків, за якими відкалібровано гамма-спектрометр, цей метод дає змогу визначити концентрації ^{235}U , ^{234}Th (^{238}U), ^{226}Ra , ^{40}K , ^{212}Pb (^{232}Th), ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac , ^{208}Tl , а також їх співвідношення. Виходячи з різної міграційної здатності сполук урану і торію, відношення Th/U використано для встановлення постседиментаційних перетворень, коли це співвідношення відрізняється від природного, яке вважають близьким до 0,3.

Зразки було досліджено на напівпровідниковому гамма-спектрометрі СЕГ-55 із Ge(Li)

детектором. Зразки вимірювались у штуфах масою від 80 до 800 грамів. Більшість зразків за масою відповідала або була близька до калібрувальної геометрії “дента”, що дозволило визначити абсолютний вміст гамма-випромінювачів. Для решти зразків досліджувались співвідношення концентрацій окремих нуклідів, що могли вказувати на походження ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ та $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$), вік та накладені епігенетичні процеси ($^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$) тощо. Спеціальної підготовки до вимірювань (гомогенізація, витримка для накопичення ^{222}Rn з ^{226}Ra тощо) не виконувалось, оскільки зібрані зразки планується використати для інших видів досліджень.

Оцінка коректності вимірювань здійснювалась за співвідношенням $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ($^{234}\text{Th}/^{235}\text{U}$), що зазвичай має дорівнювати 21,5 (тут і надалі мова йде про питому активність – у Бк/кг сухої маси проби). Залежно від виходів та енергії гамма-ліній, різні радіонукліди можуть бути визначені з тією або іншою точністю [4].

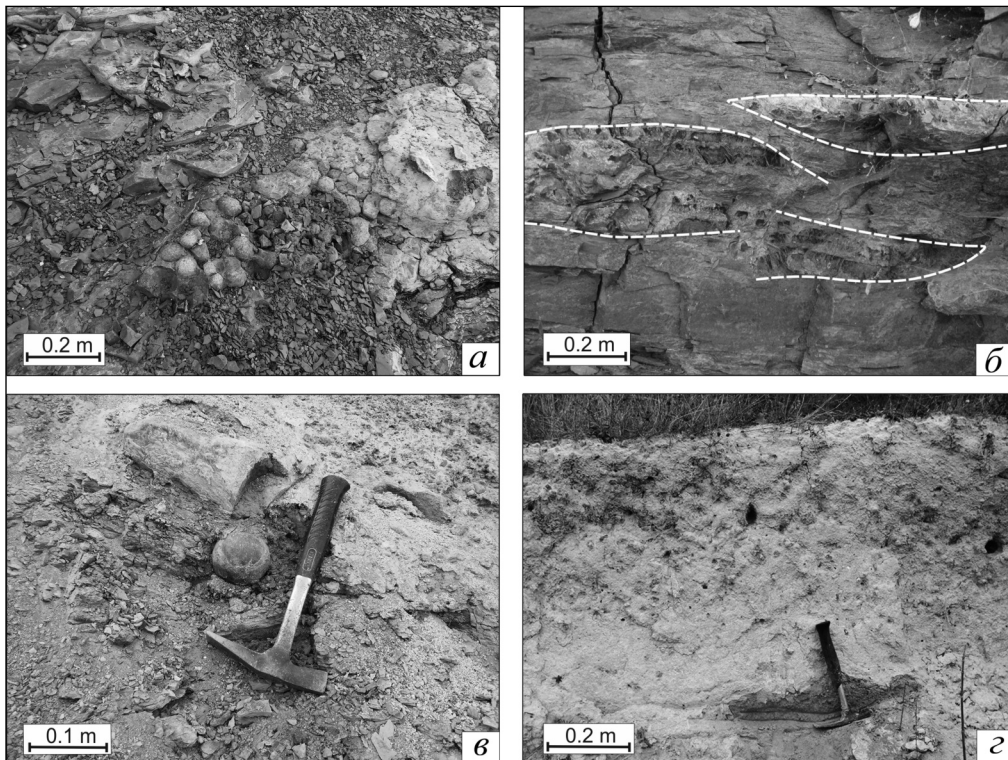
Результати та обговорення. Конкреційні та лінзоподібні діагенетичні фосфорити з тонкошаруватих темно-сірих, шоколадно-коричневих аргілітів калюських верств (венд, Подільський виступ Українського щита, Придністров'я, рисунок, *a*, *б*) досліджені в зразках із низки відслонень із пригир-

лових частин річок Лядова, Жван та Дністровського водосховища (с. Галиця).

За результатами гамма-спектрометричних вимірювань ізотопні співвідношення в конкреційних фосфоритах становлять: $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ – 0,26–0,52; $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ – 0,87–3,37; $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$ – 7,3–24,1, а в лінзоподібних пластових фосфоритах – $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ – 0,94; $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ – 3,0; $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$ – 16,5 (див. табл. 1).

Перевідкладені жовна калюських фосфоритів із нижньої частини крейдових альбських (?) утворень Середнього Придністров'я характеризуються такими співвідношеннями: $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ – 0,025–0,040; $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ – 1,07–1,34; $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$ – 1,30–0,60 (рисунок, *в*).

Вендські фосфорити відрізняються низьким вмістом урану ^{235}U – 0,9–4,1 Бк/кг, а максимальні значення перевідкладених – на порядок більші – 1,95–43 Бк/кг. Визначено вміст ^{238}U – 22–167, ^{232}Th – 7,2–22,0, та ^{40}K – 84–1219 Бк/кг. Перевідкладені фосфорити характеризуються на порядок нижчим, найменшим серед усіх вивчених зразків, відношенням $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, що свідчить про значні постседиментаційні перетворення об'єкту. Вміст у них ^{238}U – 24,3–821, ^{232}Th – 0,9–16 та ^{40}K – 39–1071 Бк/кг, тобто відрізняється великим діапазоном значень, змінюючись у 25–35 разів.



Природні відслонення фосфоритвмісних утворень: *a* – фосфоритові конкреції, калюські верстви, венд, с. Галиця; *б* – лінзоподібні діагенетичні фосфорити, калюські верстви, венд, с. Галиця; *в* – перевідкладена конкреція калюських фосфоритів у сеноманських (?) відкладах, Новодністровська ГАЕС; *г* – відслонення еоценових фосфоритів фосфоритового горизонту, середній еоцен, лютет, центральна частина Українського щита, с. Деринковець

Таблиця 1. Вміст радіонуклідів (Бк/кг) та їхні співвідношення в досліджуваних зразках

Стратиграфія	Зразок	^{238}U	^{235}U	^{232}Th	^{40}K	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$	$^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$
Еоцен	фосфоритовий горизонт	153,0–497,0	11,2–27,7	8,4–61,0	653,0–5829,0	0,028–0,41	1,19–2,03	2,2–19,4
Нижній альб (крейда)	перевідкладені жовна калюських фосфоритів	24,3–821,0	1,95–43	0,9–16	39,0–1071,0	0,025–0,040	1,07–1,34	1,30–1,60
Вехній альб-сеноман	фосфоритовий шар	498,0–6580,0	43,3–286,0	16,0–135,0	1071,0–10117,0	0,015–0,24	0,96–1,89	0,11–3,63
Калюські верстви (венд)	конкреції	22,0–167,0	0,9–4,1	7,2–22,0	84,0–1219,0	0,26–0,52	0,87–3,37	7,3–24,1
	лінзоподібні пластові фосфорити	< 31,0	0,96	9,7	512	0,94	3	16,5
	аргіліти, що вміщують конкреції	21,5–49,1	2,4–3,12	54,5–69,4	1446,0–2214,0	1,5–1,7	0,4–0,91	10,9–52,6

Таблиця 2. Вміст урану і торію в українських та інших фосфоритах

Місце та вік	Елемент	Мінімальне значення, г/т	Максимальне значення, г/т	Джерело
Не перевідкладені фосфорити	Уран	1,4	13,4	Власні вимірювання
Придністров'я, венд	Торій	3,4	12,2	
	Калій	2849	4135	
Фосфорити Придністров'я, крейда	Уран	40,1	150,4	
	Торій	16,3	91,2	
	Калій	61262	343182	
Фосфорити з осипу гори Кременець, крейда	Уран	4,4	120	
	Торій	0,8	9,2	
	Калій	4308	7768	
Фосфорити Придніпров'я, еоцен	Уран	12,3	40	
	Торій	8,5	50,6	
	Калій	22151	197727	
Сучасні біогенні фосфорити Світового океану	Уран	0,7	550	Г.М. Батурін, 2007 [1]
	Торій	<0,5	14	
Древні (едіакарські) фосфорити	Уран	4	20	А.В. Ільїн, 2008 [3]
	Торій			

Визначено вміст радіонуклідів та їхні співвідношення в аргілітах, що вміщують конкреції та/або перешаровуються з пластовими фосфоритами вендського віку (с. Галиця), які становлять: ^{238}U – 21,5–31,0, ^{235}U – 2,4–3,12, ^{232}Th – 54,5–69,4 та ^{40}K – 1446–2214 Бк/кг; $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ – 1,5–1,7; $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ – 0,4–0,91; $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$ – 10,9–52,6. Фосфоритові жовна Галиці відрізняються від вмісних аргілітів як за концентраціями природних радіонуклідів, так і за їх співвідношенням. Спостерігається невелике перевищення аргілітів над фосфоритами за обома ізотопами урану та продуктами розпаду ^{238}U , та помітно суттєвіше – для торію та ^{40}K . Значення торій–уранового співвідношення аргілітів помітно вищі відповідного параметру фосфоритів на величини, більші за статистичні

похибки. Отримані дані свідчать, що вміст усіх без винятку радіонуклідів у аргілітах вищий, ніж у пластових фосфоритах. Тобто накопичення аргілітів і фосфоритів відбувалося за різних геохімічних умов: відновних під час накопичення аргілітів, що фіксується вищим вмістом урану, та окисних під час накопичення пластових фосфоритів, що сімбатно вмісту торію. Інакше кажучи, фосилізація вендських відкладів (на відміну від крейдових та еоценових) не сприяє накопиченню радіонуклідів.

Зразки з фосфоритового шару і незвиської світи (верхній альб-сеноман, західний схил Українського щита; с. Худиківці, р. Калюс) та приїзюмської світи (сеноман, г. Кременець), представлені стужинними та фосфатизованими залишками фауни, відібрані переважно з сіро-зелених кварц-глау-

конітових пісків та пісковиків. У них отримано такі співвідношення радіонуклідів: $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} - 0,015-0,24$; $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra} - 0,96-1,89$; $^{40}\text{K}/^{238}\text{U} - 0,11-3,63$. Фосфорити крейди суттєво збагачені ураном (286,0–6580,0 Бк/кг), а також характеризуються вищим за вендські вмістом торію (до 135,0 Бк/кг) та калію (до 10117,0 Бк/кг). Строкате руде забарвлення окремих стяжін підтверджує перебіг постсидиментаційних вторинних процесів, що призвели до збагачення фосфоритів у першу чергу ураном.

Зразки еоценових фосфоритів фосфоритового горизонту (середній еоцен, лютет, центральна частина Українського щита; с. Деринковець, рисунок, з) представлені стяжіннями з жовтувато-зеленувато-сірих середньозернистих пісковиків. Розмір стяжін від кількох міліметрів до кількох сантиметрів. Колір від жовто-синього до зеленуватого. За результатами гамма-спектрометричних вимірювань вміст радіонуклідів $^{238}\text{U} - 153-497$, $^{235}\text{U} - 11,2-27,7$, $^{232}\text{Th} - 8,4-61,0$ та $^{40}\text{K} - 653-5829$ Бк/кг; ізотопні співвідношення в даних зразках становлять: $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} - 0,028-0,41$; $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra} - 1,19-2,03$; $^{40}\text{K}/^{238}\text{U} - 2,2-19,4$. Помітно відрізняються за нуклідними співвідношеннями від решти зразків озалізнені бурі конкреції, відносний вміст урану в яких найбільший з-поміж фосфоритів еоценового віку. В цьому ж зразку спостерігається найвище значення відношення $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$. Встановлене підтверджує схожість геохімії урану та заліза у епігенезі фосфоритів.

З метою порівняння українських фосфоритів за вмістом урану і торію з іншими родовищами

та рудопроявами світу активність цих елементів була перерахована у масові концентрації. Результати цих підрахунків наведено у табл. 2.

Варто зауважити, що в цих розрахунках геометричні похибки визначення проігноровані. Для українських фосфоритів вперше подаються дані про вміст калію.

Висновки. Виконані дослідження дають змогу зробити такі висновки.

Вміст урану в досліджених зразках змінюється в широких межах: фосфорити венду характеризуються найнижчими, а крейдового віку – найвищими значеннями, що свідчить про їх різний генезис та спрямованість фосфогенезу.

Вміст торію в усіх вивчених зразках значно нижчий, ніж очікується відповідно до природних співвідношень Th/U.

Отримані значення Th/U для фосфоритів крейдового віку свідчать про значний перерозподіл цих елементів у діагенезі. За торій-урановим та калій-урановим співвідношеннями особливе місце займають кулеподібні фосфорити вендських відкладів Придністров'я, де перевага ^{40}K над ураном сягає 24,1. Вміст усіх радіонуклідів у вмісних аргілітах венду вищий, ніж у пластовому фосфориті, що свідчить про перерозподіл у діагенезі фосфату та антибатність процесів концентрування фосфату та урану.

Отримані результати є підґрунтям визначення пошукових критеріїв на фосфатну сировину та для оцінки перспективності використання різних типів фосфоритів у господарській діяльності.

Список літератури

1. Батурич Г.Н. Фосфатонакопление в океане. – М. : Наука, 2004. – 464 с.
2. Великанов В.А. О закономерностях распределения фосфоритовых конкреций в калюских слоях венда Подолья // Литология и полезные ископаемые. – 1975. – Вып. 6. – С.84–90.
3. Ильин А.В. Древние (эдиакарские) фосфориты // Труды Геологического института РАН. – Вып. 587. – М. : ГЕОС, 2008. – 160 с.
4. Пруткина М.И., Шашкин В.Л. Справочник по радиометрической разведке и радиометрическому анализу. – М. : Атомиздат, 1975. – 248 с.
5. Сеньковський Ю.М., Палій В.М., Шехунова С.Б. Головні фази фосфогенезу давніх океанічних басейнів. Розтоцько-Подільський сегмент східноєвропейської платформи // Матеріали міжнародн. наук. конф: “Сучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій”. – К., 2014. – С. 80–81.
6. Сеньковський Ю.Н., Глушко В.В., Сеньковський А.Ю. Фосфорити запада України. – К. : Наук. думка, 1989. – 144 с.
7. Соколов А.С. Эволюция ураноносности фосфоритов // Геохимия. – 1996. – № 11. – С. 1117–1119.

В.В. Гудзенко, С.Б. Шехунова, С.Н. Стадниченко. Радиогеохимические особенности фосфоритов Украины.

Исследованы радиогеохимические характеристики образований трех уровней фосфатонакопления на территории Украины (Подольский уступ Украинского щита, Приднестровье, венд; западный склон Украинского щита; с. Худиковцы, р. Калюс, верхний альб-сеноман; г. Кременец, сеноман; Центральная часть Украинского щита; с. Деринковец, средний эоцен, лютет). Установлено, что содержание урана в исследуемых образцах изменяется в широких границах: фосфориты венда характеризуются наиболее низкими, а мелового возраста – самыми высокими значениями, что указывает на их различный генезис и направленность фосфатогенеза; содержание тория во всех изученных образцах значительно ниже, чем ожидается, относительно естественного соотношения Th/U; полученные соотношения Th/U для фосфоритов мелового возраста указывают на существенное перераспределение

этих радионуклидов в диагенезе; по торий-урановым и калий-урановым соотношениям особое место занимают шарообразные фосфориты вендских отложений Приднестровья, где преобладание ^{40}K над ураном достигает 24,1. Содержание всех радионуклидов во вмещающих аргиллитах венда выше, чем в пластовом фосфорите, что указывает на перераспределение фосфата в диагенезе и антибатность процессов концентрирования фосфата и урана. *Ключевые слова:* фосфориты, радиогеохимические свойства, соотношение торий–уран, венд, альб-сеноман, эоцен, Украина.

V.V. Gudzenko, S.B. Shekhunova, S.M. Stadnichenko. Radiogeochemical Features of Ukrainian Phosphorite Rocks.

Radiogeochemical characteristics of three phases of phosphate accumulation formations on the Ukraine territory (Ukrainian Shield performance Podolsky, Transdnistria, Vendian; the Ukrainian Shield western slope, v. Hudykivtsi, Callus River, upper Albian-Cenomanian; Kreminets mountain, Cenomanian; Ukrainian Shield central part, v. Derynkovets, middle Eocene, Lyutet) have been investigated. Established that the uranium content in the investigated samples are highly variable: Vendian phosphates characterized by the lowest and Cretaceous – the highest values, indicating their different genesis and phosphogenesis direction; thorium content in all studied samples is significantly lower than expected according to the usual Th/U ratio; obtained value Th/U for Cretaceous phosphate indicate significant redistribution of radioisotopes in diagenesis; for the thorium-uranium and uranium-potassium ratios special place takes sphere-shaped Vendian deposits of the Transdnistria phosphates, where ^{40}K advantage over uranium reaches 24,1; radionuclides contents in the bearing Vendian argillites higher than in the bedded phosphates, indicating the diagenetic phosphate redistribution and slope opposition of the phosphate and uranium concentration processes.

Key words: phosphates, radiogeochemical features, thorium – uranium ratio, Vendian, Cenomanian, Eocene, Ukraine.

Надійшла 07.10.2015