

Ю. А. Фомин, Е. Е. Лазаренко

Полевые шпаты ураноносных альбититов Украинского щита*(Представлено академиком НАН Украины Е. А. Кулишом)*

Наведено дані комплексних досліджень польових шпатів Северинівського і Ватутинського родовищ уранорудних альбітитів. Розглянуто еволюцію мінералів у ряді Na–Ca плагіоклази (+ ортоклаз) – мікроклін – альбіт за температурних умов від 730–630 до 260–240 °С.

При достаточно полной изученности месторождений урана альбититовой формации [1] полевые шпаты, составляющие основу этих уникальных образований (55–95% всей минеральной массы), описаны поверхностно. Причина отсутствия должного внимания, возможно, кроется в существующих систематиках ураноносных альбититов, построенных на темноцветных или рудных минералах. Между тем исследование полевых шпатов во всей их системе может дать ценный материал для генетических выводов. Важнейшее генетическое значение, в частности, имеет изучение их структурных параметров, отражающее зависимость процессов распада твердых растворов в них, а также упорядочения и двойникования от температуры, скорости охлаждения системы, состава среды [2, 3].

На примере Севериновского и Ватутинского месторождений (Кировоградская и Звенигородско-Анновская тектонометасоматические зоны соответственно) исследуется полевошпатовая система Na–Ca плагиоклазы – ортоклаз – микроклін – альбіт. В дополнение к ранее опубликованным изотопным и термобарогеохимическим материалам [4, 5] изучен петрографический, петрохимический, геохимический состав минералов и структурные их особенности.

Разновидности полевых шпатов указанной системы относятся к разным этапам минерализации: ультраметаморфическому, постгранитизационному и гидротермально-метасоматическому. Первый этап проявлен плагиоклазами – зональным андезином, вплоть до № 50, и гомогенным олигоклазом № 25, а также реликтовым ортоклазом, который сохраняется в виде небольших участков в микроклине, но чаще входит в его шахматную структуру, наблюдаемую фрагментарно на участках А/Р структуры с альбит-периклиновым двойникованием. Второй этап представлен микроклін-пертитом с разнообразными линейными пертитами распада, которые, судя по углу погасания (15–18°) в плоскости (010), соответствуют чистому альбиту, либо с “эмульсией” альбита в промежутках между линейными пертитами. Двойниковая структура микроклина представлена практически всеми морфологическими разновидностями с преобладанием А-структуры вплоть до монодоменной. Третий этап включает в себя метасоматический альбит нескольких генераций. Альбитизация микроклін-пертитов, начинаясь с сегрегированных пертитов, при усилении метасоматоза ведет к образованию шахматного альбита, хотя процесс этот затруднителен в сравнении с раскислением олигоклаза. При псевдоморфной альбитизации последнего формируются таблитчатый альбит-1 собственно альбититов и мелкокристаллический и лейстовый альбит-2 рудных ассоциаций.

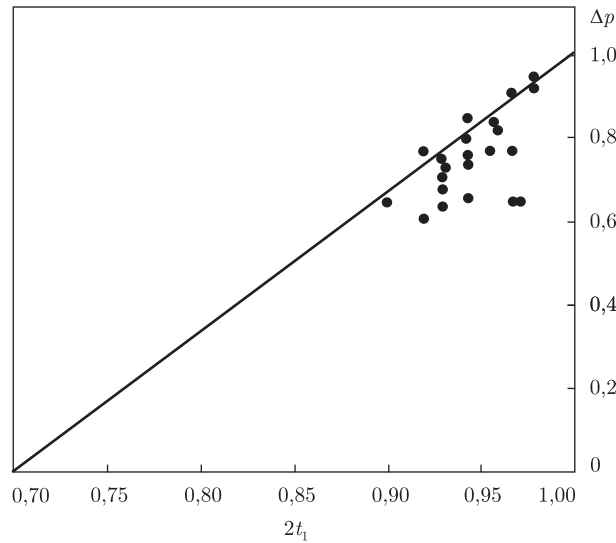


Рис. 1. Диаграмма $\Delta p - 2t_1$ (триклинность — упорядоченность) щелочных полевых шпатов (микроклинов) Севериновского и Мичуринского месторождений урана альбититовой формации, Кировоградский мегаблок

Детальное изучение шлифов обнаруживает проявление в составе щелочных полевых шпатов изученных объектов всех основных структурных составляющих так называемого кроссовера [2, 3]. Инверсия калиевого полевого шпата из моноклинной структуры санидина в триклинную структуру микроклина здесь начинается с твид-ортоклаза, как промежуточной (метастабильной) фазы с локальным зарождением центров триклинной Al/Si-упорядоченности. Затем в этом ряду твид-структура трансформируется в шахматную структуру с чередованием в шахматном порядке твид-ортоклаза и новообразованных триклинных доменов. В процессе дальнейшего преобразования последней формируется решетчатый микроклин с A/P-структурой (альбит-периклиновым двойникованием), который в силу структурной неустойчивости периклиновой системы двойников переходит в A-структуру с альбитовым типом двойникования. В качестве заключительной фазы может возникнуть (и возникает), наряду с чистым альбитом, монодоменный несдвойникованный микроклин.

Фазовый состав и структурное состояние калишпата определены на основе рентгено-структурных исследований щелочных полевых шпатов (34 образца; рис. 1), характеризующих интервал глубин от 125 до 1893 м. Параметры калиевых полевых шпатов: содержание альбитовой (Ab, %) и моноклинной (Мф, %) фаз; Al/Si-упорядоченность ($2t_1$) и рентгеновская триклинность (Δp) определены на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α -излучением. Для 11 образцов альбита из альбитизированных гранитов и альбититов определено содержание альбитовой фазы (везде 100%). Определения выполнены в лаборатории кристаллохимии структурного анализа ИГМР НАН Украины (зав. лабораторией В. С. Мельников).

Содержание в изученных микроклинах альбитовой и моноклинной фаз (Ab 13–33%; Мф, т.е. ортоклаза не более 15–20%, кроме одного образца) позволяет отнести породы обоих месторождений к амфиболитовой фации метаморфизма. По данным И. С. Усенко и др. [6], для гранитоидов амфиболитовой фации характерны микроклины со значениями Ab 10–20%; в условиях гранулитовой фации содержание альбита в калиевых полевых шпатах существенно возрастает (до 30–35%). В нашем случае повышенное количество альбита

при низкой доле моноклинной составляющей можно вполне объяснить метасоматической альбитизацией микроклинов.

Калиевая фаза щелочных полевых шпатов, судя по диаграмме $\Delta p - 2t_1$ (см. рис. 1), представлена в основном максимальным микроклином с высокими значениями Al/Si-упорядоченности: $\Delta p = 0,6-1,0$ и $2t_1 = 0,9-1,0$. Пониженная триклинность некоторых образцов вероятнее всего связана с присутствием в микроклине реликтов твид-ортоклаза. Снижение триклинности микроклина может сопровождаться увеличением содержания альбитового компонента. Исключительный образец как раз и характеризуется повышенным количеством натрия. Наличие в микроклинах участков субмикроскопического двойникования проявляется на диаграмме в смещении фигуративных точек с линии тренда равновесного упорядочения.

Исходя из химического состава 17 образцов (табл. 1), все полевые шпаты соответствуют ряду: ортоклазовый — альбитовый минал, всегда с небольшой примесью анортита. Исключение составляет образец альбитизированного олигоклаза с содержанием анортитового минала 16,2% и повышенным количеством (10,6%) ортоклазовой молекулы, благодаря присутствию включений калиевого полевого шпата. Для микроклина отчетливо проявляется различие состава в зависимости от эдукта (исходных пород): в гранитах микроклин обогащен альбитовой, в мигматитах — ортоклазовой и анортитовой молекулами. В метасоматическом альбите собственно альбититов содержание анортитового минала выше, чем в микроклине, с сохранением различий по анортитовой составляющей альбитов в гранитном и мигматитовом эдукте. Распределение ортоклазового и альбитового миналов в таком альбите в зависимости от эдукта противоположно микроклину.

Усредненные формулы полевых шпатов представляются следующими:

Олигоклаз $(K_{0,1}Na_{0,7}Ca_{0,1})_{0,9}(Si_{2,9}Al_{1,2})_{4,1}O_8$.

Микроклин $(K_{0,63}Na_{0,3}Ca_{0,02})_{0,95}(Si_{2,85}Al_{1,2})_{4,05}O_8$.

Альбит $(K_{0,01}Na_{0,92}Ca_{0,07})_{1,0}(Si_{2,8}Al_{1,2})_{4,0}O_8$.

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

Таблица 1. Химический состав щелочных полевых шпатов альбититовых месторождений

Компоненты	Олигоклаз	Микроклин	Альбит
Or, % (моль)	10,6	62,8–79,3	0,5–1,7
Ab, % (моль)	73,2	15,7–35,4	86,9–97,1
An, % (моль)	16,2	0,8–5,0	1,9–12,5
Rb, г/т	246,3–274,5	278,8–350,6	< 2–13,9
Sr, г/т	395,5–470,3	32,6–348,3	36,1–186,7
Rb/Sr	0,52–0,69	0,8–10,75	0,005–0,09
Pb, г/т	41–49	7–63	3–435
U, г/т	5,7–12,3	6,6–27,0	2,7–904,2
Th, г/т	< 2–9,5	< 2–5,6	< 2–37,2

Примечание. Количество ионов в стандартном объеме в 1000 \AA^3 рассчитано атомно-объемным методом по данным химических анализов. Расчет формул полевых шпатов проведен по типу $X_4Z_{16}O_{32}$, где X — K, Na, Ca; Z — Si, Al. Содержание Rb, Sr, Pb, U, Th определено на установке АРФ-6.

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

Микропримеси (см. табл. 1), с одной стороны, отражают процесс формирования урановых руд (U, Th, Pb радиогенный), с другой — характерны именно для этой группы минералов (Rb, Sr и отчасти Pb).

Наиболее информативными для полевых шпатов являются рубидий и стронций, а также рубидиево-стронциевое отношение. Рубидий, будучи геохимическим аналогом калия, характеризуется преимущественным накоплением в микроклине. В плагиоклазе концентрация рубидия значительно снижается, а в метасоматическом альбите падает вплоть до значений ниже порога чувствительности анализа. Стронций, как известно, связан с анортитовым (кальциевым) миналом, максимальная его концентрация присуща плагиоклазу. В микроклине и альбите содержание стронция неравномерное, в образцах, обогащенных анортитовым миналом, повышенное. Можно предположить, что первоначально весь стронций находился в плагиоклазе, но в результате метасоматического натриево-карбонатного процесса вошел в структуру карбонатов, при этом незначительная его часть осталась в структуре альбита. Отношение Rb/Sr показывает различие этих трех типов полевых шпатов и, возможно, может служить геохимическим критерием их разделения.

Учитывая геохимическую близость свинца к стронцию, можно предположить особенно активное вхождение обоих элементов в кристаллическую решетку плагиоклаза. Действительно, во всех образцах олигоклаза самой высокой концентрации стронция соответствует устойчиво повышенное количество свинца. В микроклине такое строгое соотношение нарушается. Снижение количества стронция может сопровождаться снижением содержания свинца, но содержание свинца может сохраняться на прежнем уровне или даже увеличиваться, “компенсируясь” радиогенной добавкой. В метасоматическом альбите рудных зон равновесие в этой паре элементов совершенно нарушается. При неравномерном уменьшении содержания стронция свинец либо почти полностью выносится, либо резко количественно возрастает параллельно с ураном (до промышленных концентраций), т. е. за счет радиогенной добавки, до 86,0% Pb²⁰⁶.

Уран и торий в полевых шпатах не относятся к структурной примеси. По нашим данным, уран присутствует в полевошпатовой матрице в различных формах: равномерно рассеянного, в той или иной степени диспергированного; сорбированного различными микровключениями преимущественно вторичных образований; изоморфно входящего в состав акцессорных минералов, а также (в урановых рудах) в виде собственно минералов урана. Торий почти не участвует в рудном процессе: входя в состав акцессориев, в основном монацита и циркона, он перераспределяется вместе с этими минералами.

Наиболее высокотемпературным в системе полевых шпатов является реликтовый ортоклаз ультраметаморфических гранитов, кристаллизация которых завершилась при температуре порядка 640–650 °С [7]. Эта температура сопоставима с данными термобарогеохимического изучения флюидных включений в ортоклазе [8] и расчета изотопно-кислородной ($\delta^{18}\text{O}$) системы калиевый полевой шпат — вода [4] (630–730 °С).

Инверсия ортоклаза, содержащего не более 25% альбитового минала, как известно [2, 3], происходит при 450–500 °С. Инверсионный репер находится в температурном интервале существования водосодержащего флюида, с которым генетически связан постгранитизацион-

ный кремнекалиевый метасоматоз. На присутствие такого флюида указывает сам факт образования микроклина, поскольку трансформация ортоклаза в микроклин происходит только в водосодержащих системах амфиболитовой фации, тогда как в сухих условиях гранулитовой фации сохраняется ортоклаз. Несмотря на отнюдь нередкие случаи обнаружения ортоклаза и микроклина в одном кристалле, в том числе в наших образцах, ортоклаз можно считать индикатором сухой системы (гранулитовая фация), а микроклин — флюидонасыщенной (амфиболитовая фация) [3].

Прямыми и косвенными доказательствами взаимосвязи микроклинизации и водного флюида также служат: повсеместное и интенсивное проявление в участках микроклинизации ОН-содержащих темноцветных минералов, давшее начало предальбититовому диафторезу; характерная ассоциация микроклин-мусковит; раскисление и разрушение андезина; находки мирмекитового кварца; тенденция роста концентрации Rb в калиевых полевых шпатах по мере увеличения в них роли микроклина.

Судя по нашим исследованиям [5], температура гомогенизации газовой-жидких включений в микроклине достигала 400–420 °С, в сосуществующем с микроклином кварце она могла быть и выше (410–465 °С). Менее высокотемпературные включения в микроклине и кварце (230–300 °С и ниже) относятся ко вторичным и характеризуют более поздние процессы (диафторез, щелочной метасоматоз). Верхний предел температуры гомогенизации флюидных включений в диафторитовом кварце (260–280 °С) соответствует приведенной выше температуре вторичных включений в более раннем микроклине. Этот температурный интервал можно принять как температуру диафторического изменения.

Собственно щелочной метасоматоз, судя по флюидным включениям в альбите-1, на разных объектах начинался в близких, но не одинаковых температурных условиях [5]. Для Ватутинского месторождения установлены более высокие температуры (320–410 °С при повышенном количестве газовой фазы — 30–50%). Альбититам Кировоградской зоны, включая Севериновское месторождение, присущи значения температуры от 300–320 °С. Образование альбита-2 продуктивных, урановорудных ассоциаций на большинстве месторождений начиналось с температуры 240–260 °С.

Следовательно, можно сказать, что прогрессивные процессы (метаморфизм, гранитизация) и ранний кремне-калиевый метасоматоз явились генераторами и “проявителем” флюидов, причем, не только в самих гранитно-купольных структурах, но и в западных и восточных их флангах. Диафториты же в регрессивных условиях могли служить своего рода “накопителем” как растворов, так и подвижных форм урана.

Эволюция флюидной системы, начиная от сингранитизационной и заканчивая гидротермально-метасоматической, питавшей урановорудный щелочной метасоматоз, подтверждается данными изотопно-геохимических исследований (табл. 2).

Вода, равновесная (по кислороду) с реликтовым ортоклазом при температуре порядка 730 °С, присутствует в этом минерале в повышенном количестве (0,16%) и по соотношению значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD соответствует магматогенной. Во всех остальных образцах системы олигоклаз — микроклин — альбит вода флюида является метеорной, причем количество ее увеличивается в приведенном ряду минералов. Изотопная температура практически одинакова для всех разновидностей полевых шпатов (260–280 °С и ниже) и относится к интервалу, промежуточному между максимальной температурой гомогенизации флюидных включений в альбите-1 (собственно щелочной метасоматоз) и альбите-2 (продуктивные ассоциации), что естественно, учитывая методику изотопного анализа с разрушением образца.

Таблица 2. Содержание и изотопные характеристики компонентов H₂O и CO₂ флюидных включений в полевых шпатах альбититовых месторождений

Компоненты	Ортоклаз	Олигоклаз	Микроклин	Альбит
$\delta^{18}\text{O}$ матрицы, ‰	+8,0 (1)	+7,2... +10,3 (7)	+5,2... +12,3 (12)	+3,5... +9,0 (10)
H ₂ O, % (вес.)	0,160 (1)	0,047 (1)	0,030–0,120 (12)	0,028–0,230 (10)
$\delta^{18}\text{O}$ H ₂ O, ‰	+8,6... +10,0 (2)	-4,7 (1)	-4,9... -1,5 (4)	-3,1... -0,7 (4)
δD H ₂ O, ‰	-78... -63 (2)	-59 (1)	-71... -43(4)	-81... -38 (4)
CO ₂ , % (вес.)	—	0,060–0,150 (2)	0,008–0,150 (11)	0,027–0,084 (9)
$\delta^{18}\text{O}$ CO ₂ , ‰	+27,1 (1)	+33,1 (1)	+32,1... +36,6 (4)	+27,2... +33,2 (3)
$\delta^{13}\text{C}$ CO ₂ , ‰	-12,4 (1)	-6,2 (1)	-5,7... -1,9(4)	-19,2... -3,2 (4)
Расчетная t , °C	731,7	261,6	276,6 и ниже	268,2 и ниже

Примечание. Изотопные определения полевых шпатов и флюидных включений в них выполнены Ю.Н. Демиховым. Анализ содержания H₂O и CO₂ в монофракциях минералов сделан методом протонного магнитного резонанса Л. Пасальской. В скобках указано количество образцов.

Изменение в минералообразующей системе содержания углекислого газа и изотопного состава входящих в него углерода и кислорода согласуется с эволюцией минералообразующего флюида из существенно газового в газовой-жидкий и жидкий. Эта эволюция сопровождалась последовательным отложением графитовой и карбонатной составляющих в доальбититовый период и затем окислением графита и перераспределением карбонатов в процессе натриево-карбонатного метасоматоза. Взаимосвязь ураногенеза и карбонатообразования очевидна и вытекает из анализа геохимических систем газовой-жидких включений в полевых шпатах и кварце рудных зон [9] в интервале 300–180 °C, который показывает температуру начала и завершения разрушения уранил-карбонатных комплексов и рудоотложения.

Таким образом, всестороннее исследование системы полевых шпатов позволяет объективно оценить роль всех процессов, принимающих участие в формировании урановорудных альбититов. Наиболее же важен вывод о трансформации минералообразующей системы из метаморфогенной в гидротермально-метасоматическую именно в процессе до альбититовой региональной микроклинизации с отнесением инверсии калиевого полевого шпата (из ортоклаза в микроклин) к основному критерию проявления водосодержащей рудообразующей системы.

1. *Генетические* типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я.Н. Белевцев, В.Б. Коваль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 396 с.
2. Мельников В.С. Трансформация твид-структуры ортоклаза в решетчатый микроклин // Минерал. журн. – 2005. – **27**, № 2. – С. 9–31.
3. Мельников В.С. Генетическое значение инверсионного перехода санидин/микроклин. 1. Флюидный фактор в трансформации двойниковой структуры щелочных полевых шпатов // Там же. – 2009. – **31**, № 4. – С. 16–29.
4. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н. Изотопный состав кислорода и водорода воды газовой-жидких включений в полевых шпатах натриево-карбонатных метасоматитов докембрия // Докл. АН Украины. Сер. Б. – 1990. – № 10. – С. 26–29.
5. Фомин Ю.А., Лазаренко Е.Е. Температурные условия формирования ураноносных альбититов Украинского щита // Доп. НАН України. – 2009. – № 8. – С. 120–126.
6. Усенко И.С., Рокачук Т.А., Крамаренко Н.К. и др. Щелочные полевые шпаты гранитоидов Украинского щита. – Киев: Наук. думка, 1980. – 196 с.
7. Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. – Львов, 2005. – 366 с.
8. Гнатенко О.В. Температурные условия образования альбититов на одном из месторождений урана в докембрии // Геол. журн. – 1976. – **36**, вып. 4. – С. 134–139.

9. Фомин Ю. А., Демихов Ю. Н., Лазаренко Е. Е. Модель эволюции рудообразующей флюидной системы Севериновского месторождения урана (Украинский щит) // Геохімія та екологія: Зб. наук. праць. – Київ: Ін-т геохімії навколишнього середовища НАН України, 2003. – Вип. 8. – С. 169–178.

*Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины и МЧС Украины, Киев*

Поступило в редакцию 20.08.2010

Yu. A. Fomin, E. E. Lasarenko

Feldspars of uranium-bearing albitites of the Ukrainian Shield

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