

ОТЕНІТ ПОЛОХІВСЬКОГО ПЕТАЛІТОВОГО РОДОВИЩА (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Отеніт (отуніт) $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — рідкісний мінерал в Україні. Отеніт Полохівського родовища відзначається непростою історією формування. У петаліті й альбіті навколо включень отеніту завжди спостерігається ореол аморфізованої речовини, що за хімічним складом відповідає кордіериту. Різний склад аморфізованої речовини й мінералу, що її містить, вказує, що петалітові пегматити (кварц-альбіт-петалітова порода) утворилися в процесі метасоматичного заміщення первісної породи. Кристалохімічна формула мінералу — $\text{Ca}_{0,54}\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,07}\text{I}_{0,06}[(\text{U}_{1,39}\text{Th}_{0,03})_{1,42}\text{O}_2 | (\text{P}_{1,02}\text{Si}_{0,03})_{1,05}\text{O}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Значний надлишок U і Th відносно стехіометрії мінералу вказує на релікт уранініту — мінералу, по якому утворився отеніт. Уже саме походження отеніту заперечує можливість бути первісним мінералом, оскільки ураніл-фосфат кальцію входить до групи мінералів, об'єднаних під назвою «уранові слюдки», які є екзогенними мінералами. Повне заміщення уранініту отенітом супроводжується збільшенням його об'єму майже в 5 разів. Оскільки навколо включень отеніту не виявлено ознак розтріскування мінералів, в яких вони знаходяться, процес заміщення уранініту відбувався поступово у сталому об'ємі. З водними розчинами у цьому процесі пов'язані зміна валентності урану ($\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$), привнесення Ca^{2+} і PO_4^{3-} і вивезення свинцю та надлишку U^{6+} . Надлишок урану і торію в отеніті засвідчує, що повного заміщення первісного мінералу ще не досягнуто. Цей надлишок можна оцінити ступенем заміщення уранініту: формульна одиниця (U + Th) — 1. Для вивченого включення отеніту вона дорівнює 0,42, тобто отеніт містить ще велику кількість уранініту.

Ключові слова: отеніт, петалітовий пегматит, аморфізована речовина, уранініт.

Вступ. Отеніт (отуніт) $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — рідкісний мінерал в Україні. Він виявлений у рідкіснометалевих пегматитах Західного Приазов'я [6, 7], уранових родовищах України, досліджений і описаний І.Г. Мінесовою (повідомлення А.А. Вальтера) [8], рудопрояві Діброва [1] та літєвих пегматитах західної частини Інгульського мегаблока Українського щита [3]. Вивчено лише радіогенні облямівки навколо включень отеніту Полохівського родовища та визначено вміст у ньому урану, торію й свинцю, на цій основі розраховано хімічний вік різних його ділянок.

Мета роботи — кристалохімічна характеристика отеніту Полохівського петалітового родовища, в'яснення умов його формування. Ретельний аналіз походження отеніту дає змогу зрозуміти процеси утворення незвичної асоціації уранових мінералів — монациту, уранініту, отеніту в нетиповому літєвому пегматиті.

Методика досліджень. Вивчено шліфи, виготовлені із зразків, відібраних з екзо- й ендоконтакту пегмати-

ту, сподуменового й петалітового (дрібнозернистої кварц-альбіт-петалітової породи) різновидів пегматиту. Шліфи виготовлено з покривними стеклами і без них. Для їх оптичного вивчення використано поляризаційний мікроскоп Polmi A. (Karl Zeiss Jena). Склад мінералу визначено на мікроаналізаторі JСXF-733 (Geol, Японія); аналітик В.Б. Соболев. Технічний центр НАН України, м. Київ.

Особливості формування пегматитів Шполянсько-Ташлицького рудного району. В центральній частині УЩ виявлено своєрідні літєві пегматити та метасоматити, що їх супроводжують. Вони утворюють родовища: Полохівське — суто петалітове; Надія й Станкуватське — сподумен-петалітове; Липнязький рудопрояв — петаліт-сподуменовий [4, 5, 9]. Полохівське петалітове родовище — унікальний геологічний об'єкт, у якому основним рудним літєвим мінералом є петаліт, хоча на інших родовищах він трапляється у підпорядкованих кількостях. Родовище сформувалося у два етапи — магматичний і метасоматичний [2]. Такі пегматити отримали назву «метапегматити» [10]. Показово, що речовина радіогенних облямівок за хімічним складом відповідає не мінералу-матриці, а кордієриту й доломіту [2, 3]. Наявність карбонату у периферійній зоні радіогенних облямівок навколо включень уранініту й отеніту також підтверджує участь CO₂-флюїдів у формуванні петалітових пегматитів.

**Хімічний склад включення отеніту в петаліті та альбіті (Полохівське родовище), %
Chemical composition of autunite inclusion in petalite and albite (Polokhivka deposit), %**

Компонент	Отеніт			
	1	2	3	4
SiO ₂	0,41	0,27	0,24	0,31
Al ₂ O ₃	0,38	0,20	0,40	0,33
FeO	3,34	3,64	1,68	2,89
CaO	3,32	3,23	1,48	2,68
MnO	0,09	—	0,05	0,05
ZrO ₂	—	—	0,36	0,12
ThO ₂	2,28	0,92	1,30	1,50
UO ₂	65,40	61,50	72,31	66,40
PbO	0,30	0,04	—	0,11
La ₂ O ₃	0,03	—	0,01	0,01
Ce ₂ O ₃	0,05	0,02	0,24	0,10
Pr ₂ O ₃	—	0,05	0,14	0,05
Gd ₂ O ₃	—	—	0,13	0,04
P ₂ O ₅	14,74	16,69	6,97	12,80
Сума	90,34	86,56	85,31	87,39
Речовина ореола / матриця	«Крд»/ Птл + алб	«Крд»/ Птл + алб	«Крд»/ Птл + алб	«Крд»/ Птл + алб
Товщина ореола, мкм	57	57	57	—
Хімічний вік, млрд років	0,034	0,005	0,00	—

Примітка. Позначення «Крд» відповідає аморфізованій речовині радіогенного ореола, що за хімічним складом відповідає кордієриту, «Птл» і «алб» — петаліту й альбіту кварц-альбіт-петалітової породи. 1—3 — точки електронно-зондового аналізу включення розміром 1,5 мм у поперечнику; 4 — середнє арифметичне із аналізів 1—3. Св. 14—92, гл. 258,0 м.

Кристалохімічна характеристика отеніту та особливості умов його формування. Отеніт у вигляді заокруглених включень (0,03—1,5 мм) рідко трапляється в петаліті та альбіті метасоматично сформованої породи Полохівського родовища. У прохідному світлі мікроскопа включення мінералу напівпрозорі. Навколо отеніту завжди спостерігаються облямівки аморфізованої речовини, він містить великі кількості урану й торію (див. таблицю). Великі включення отеніту обволікають облямівки, що мають до 4 зон [3]. Отеніт, хоча і має аморфізовану облямівку, майже повністю втрачає свинець — продукт розпаду урану й торію, що позначається на значеннях хімічного віку (уран-торій-загальний свинець метод) мінералу (див. таблицю).

Кристалохімічна формула отеніту $\text{Ca}_{0,54}\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,07}\text{O}_{1,06}[(\text{U}_{1,39}\text{Th}_{0,03})_{1,42}\text{O}_2 | (\text{P}_{1,02} \times \text{Si}_{0,03})_{1,05}\text{O}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розрахована за результатами середньоарифметичного аналізу 4 (див. таблицю) за такої умови: нестача визначених компонентів, 12,61 % відповідає H_2O , а подальший розрахунок проводили на 12 атомів О. Склад мінералу щодо теоретичного складу характеризується значно більшим вмістом урану й торію. Надлишок U і Th відносно стехіометрії мінералу, на наш погляд, вказує на релікт мінералу, по якому утворився отеніт, — на уранініт. Із *PT*-умов формування петалітового пегматиту стає очевидним, що отеніт (ураніл-фосфат кальцію) не може бути первісним мінералом, що сформував облямівку аморфізованої речовини, оскільки він входить до групи мінералів, об'єднаних під назвою «уранові слюдки», що є поширеними вторинними мінералами в зоні окиснення уранових родовищ різного генезису, тобто він належить до екзогенних мінералів. При заміщенні уранініту об'єм новоутвореного отеніту зростає майже у 5 разів. Оскільки навколо включень отеніту не виявлено ознак розтріскування мінералів, що їх оточують, заміщення уранініту відбувалося у постійному об'ємі. Водні розчини привносили Ca^{2+} і PO_4^{3-} й виносили надлишок U^{6+} і свинець. Такий процес може відбуватися і нині, про що свідчать дуже малий вміст PbO , малі значення хімічного віку в різних ділянках зерна отеніту, а також надлишок урану й торію у складі отеніту (див. таблицю). Цей надлишок, імовірно, проявляється у субмікроскопічних виділеннях уранініту в отеніті. Ca^{2+} і PO_4^{3-} потрапляють у водний розчин у результаті розчинення карбонату та фосфатів (монацит, трифілін та ін.), що виявлені в пегматитах. Його (надлишок) можна оцінити за ступенем заміщення: формульна одиниця $(\text{U} + \text{Th}) - 1$. Для вивченого включення отеніту він дорівнює 0,42.

Висновки. Отеніт Полохівського родовища відзначається непростю історією формування. Аморфізована облямівка навколо включень отеніту була сформована ще в період, коли уран і торій перебували в іншій мінеральній формі — у формі уранініту. Їх надлишок у стехіометрії отеніту вказує на користь цього твердження. До того ж, хімічний склад отеніту свідчить про неможливість його первинності: ураніл-фосфат кальцію входить до групи мінералів, об'єднаних під назвою «уранові слюдки», які є екзогенними. Заміщення уранініту на отеніт відбувалося в період, коли система тріщин у пегматитах і вмісних породах була заповнена водою. Цей процес був поступовим, оскільки за повного заміщення уранініту об'єм новоутвореного отеніту зростає майже у 5 разів. Він проходить у постійному об'ємі, навколо включень отеніту не виявлено ознак розтріскування мінералів, що їх оточують. При заміщенні уранініту у водних розчинах змінювалася валентність урану ($\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$), привносилися Ca^{2+} і PO_4^{3-} і виносилися U^{6+} та свинець. Надлишок урану і торію в отеніті вказує, що повного заміщення первісного мінералу ще не було досягнуто. Цей надлишок можна визначити ступенем заміщення уранініту. Такий процес відбувається й в наш час, про що свідчать дуже малий вміст PbO і малі значення хімічного віку в різних ділянках зерна отеніту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бондаренко С.М., Сьомка В.О., Степанюк Л.М., Грінченко О.В. Нові дані з мінералогії уранового зруденіння калій-уранової формації Українського щита. *Записки Укр. мінерал. тов-ва*. 2012. Т. 9. С. 45—58.
2. Возняк Д.К., Бугаєнко В.М., Галабурда Ю.А., Мельников В.С., Павлишин В.І., Бондаренко С.М., Сьомка В.О. Особливості мінерального складу та умов утворення рідкіснометалевих пегматитів західної частини Кіровоградського блока (Український щит). *Мінерал. журн.* 2000. Т. 22, № 1. С. 21—41.
3. Возняк Д.К., Павлишин В.І., Бугаєнко В.Н., Галабурда Ю.А. Природа, генетическое и геохронологическое значение радиогенных ореолов в минералах Полоховского месторождения (Украинский щит). *Мінерал. журн.* 1996. Т. 18, № 5. С. 3—17.
4. Галецкий Л.С., Зарицкий А.И., Князев Г.И., Кичурчак В.М., Исаков Л.В., Князев Е.Г. Субграфические сподуменовые и петалит-сподуменовые пегматиты одного из докембрийских полей. *Геол. журн.* 1987. Т. 47, № 1. С. 136—141.
5. Еременко Г.К., Иванов Б.Н., Белых Н.А., Кузьменко А.В., Макивчук О.Ф. Минералогические особенности и условия образования литиевых пегматитов Кіровоградского блока (Украинский щит). *Мінерал. журн.* 1996. Т. 18, № 1. С. 48—57.
6. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Приазовья. К.: Наук. думка, 1981. 432 с.
7. Літовченко К.І., Куц В.П. Акцесорні отеніт і гідроокси урану в пегматитах східної частини Українського щита. *Доп. АН УРСР. Серія Б*. 1973. № 8. С. 704—706.
8. Минеева И.Г., Вальтер А.А., Ракович Ф.И., Стариков В.Г. Минералы урана и их минеральные ассоциации в месторождениях натрий-урановой формации. *Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины* / Отв. ред. Я.Н. Белевцев, В.Б. Коваль. К.: Наук. думка, 1995. С. 157—187.
9. Нечаев С.В., Макивчук О.Ф., Белых Н.А., Иванов Б.Н., Кузьменко А.В., Прытков Ф.Я., Бондаренко С.Н., Бугаєнко В.Н., Сьомка В.А. Новый редкометальный район Украинского щита. *Геол. журн.* 1991. № 4. С. 119—123.
10. Павлишин В.І., Белых Н.А., Возняк Д.К., Мельников В.С., Макивчук О.Ф. Метапегматиты: генетический тип месторождений редких элементов. *Закономерности эволюции земной коры*: тез. докл. СПб., 1996. Т. 2. С. 135—136.

Надійшла 05.07.2016

Д.К. Возняк

ОТЕНИТ ПОЛОХОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Отенит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — редкий минерал в Украине. Отенит Полоховского месторождения отличается непростой историей образования. В петалите и альбите вокруг включений отенита всегда наблюдается ореол аморфизированного вещества, по химическому составу отвечающего кордиериту. Различие в составах аморфизированного вещества и минерала-матрицы показывает, что петалитовые пегматиты (кварц-альбит-петалитовая порода) образовались в процессе метасоматического замещения. Кристаллохимическая формула минерала — $(\text{Ca}_{0,54}\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,07})_{1,06}[(\text{U}_{1,39}\text{Th}_{0,03})_{1,42}\text{O}_2 | (\text{P}_{1,02}\text{Si}_{0,03})_{1,05}\text{O}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Значительное превышение содержаний U и Th относительно стехиометрии минерала указывает на реликт минерала, по которому образовался отенит, т. е. на уранинит. Отенит не может быть первичным минералом, так как уранил-фосфат кальция входит в группу минералов, объединенных под общим названием «урановые слюдки», которые являются экзогенными. Полное замещение уранинита отенитом вызывает увеличение его объема почти в 5 раз. Поскольку вокруг включений отенита не обнаружено признаков растрескивания минералов, в которых они находятся, процесс замещения уранинита происходил постепенно в постоянном объеме. Водные растворы при замещении зерен уранинита изменяли валентность урана ($\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$), привносили Ca^{2+} и PO_4^{3-} и выносили избыток U^{6+} и свинец. Повышенные содержания урана и тория в отените указывают на то, что полное замещение минерала еще не завершено. Это превышение количественно можно оценить степенью замещения: формульная единица $(\text{U} + \text{Th}) - 1$. Для изученного отенита она равна 0,42, т. е. во включении содержится еще много уранинита.

Ключевые слова: отенит, петалитовый пегматит, аморфизированное вещество, уранинит.

D.K. Voznyak

AUTUNITE OF POLOKHIVKA PETALITE DEPOSIT
(UKRAINIAN SHIELD)

Autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ is a rare mineral in Ukraine. Autunite of Polokhivka deposit has a different and difficult formation history. Around autunite inclusions in petalite and albite there is always an aura of amorphized material, corresponding to the chemical composition of cordierite. Different composition of amorphous material and hosting mineral shows that petalite pegmatites (quartz — albite — petalite close-grained rock) were formed in the metasomatic replacement process. Crystal-chemical formula of mineral $\text{Ca}_{0,54}\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,07}\text{Al}_{1,06}[(\text{U}_{1,39}\text{Th}_{0,03})_{1,42}\text{O}_2](\text{P}_{1,02}\text{Si}_{0,03})_{1,05} \times \text{O}_4]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. A significant excess of Th and U in the mineral composition refers to the mineral relict, which was formed autunite — uraninite. The same autunite shows that it cannot be the primary mineral: calcium uranyl-phosphate is included in a group of minerals, united under the common name of pitchblende; these are exogenous minerals. Full uraninite-autenite replacement causes almost 5-fold volume increase. The uraninite replacement process occurred gradually at constant volume, since around the autenite inclusions there were no signs of the cracking of minerals containing them. Aqueous solutions changed valence of uranium under the uraninite grains replacement ($\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$), brought Ca^{2+} and PO_4^{3-} and removed the excess of U^{6+} and lead. The excess of U and Th in autunite indicates that the full replacement of the primary mineral is not completed. This excess can be evaluated by the replacement rate: formula unit $(\text{U} + \text{Th}) - 1$. For the studied inclusion of autenite it is equal to 0.42, i. e. this inclusion still contains large amount of uraninite.

Keywords: autunite, petalite pegmatite, amorphized material, uraninite.