

УДК 550.93:553.495

U-Pb СИСТЕМЫ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УРАНА В УРАНОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ “ПЕСЧАНИКОВОГО” (ПАЛЕОДОЛИННОГО) ТИПА: МЕСТОРОЖДЕНИЕ ДЫБРЫН, ВИТИМСКИЙ УРАНОВОРУДНЫЙ РАЙОН, РОССИЯ

© 2013 г. В. Н. Голубев, И. В. Чернышев, А. В. Чугаев, А. В. Еремина, А. Н. Баранова, В. В. Крупская

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
119017, Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35*

Поступила в редакцию 09.07.2013 г.

На основе данных изотопного (U-Pb, ^{238}U - ^{235}U , ^{234}U - ^{238}U) и химического изучения валовых проб и тонких фракций пород в вертикальном разрезе терригенно-осадочной толщи Дыбринского уранового месторождения (Хиагдинское рудное поле) показано, что широкий спектр U-Pb изотопных значений возраста (26.9–6.5 млн лет) проб обусловлен как проявлением процессов окисления и нарушения U-Pb изотопной системы, так и длительностью формирования урановой минерализации. Процессы окисления пород привели к преимущественной потере урана по отношению к свинцу и, в конечном счете, к удревнению изотопного возраста $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ на участках с низким содержанием урана. Вариации отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ исследовавшихся проб находятся в диапазоне 137.74–137.88. Для проб с высоким содержанием урана установлена тенденция уменьшения отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ с уменьшением изотопного ($^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) возраста. Неравновесное соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в большинстве исследовавшихся проб свидетельствует о проявлении на месторождении молодых (менее 1.5 млн лет) процессов преобразования миоценовых урановых руд, которые ответственны за миграцию урана и его переотложение.

DOI: 10.7868/S001677701306004X

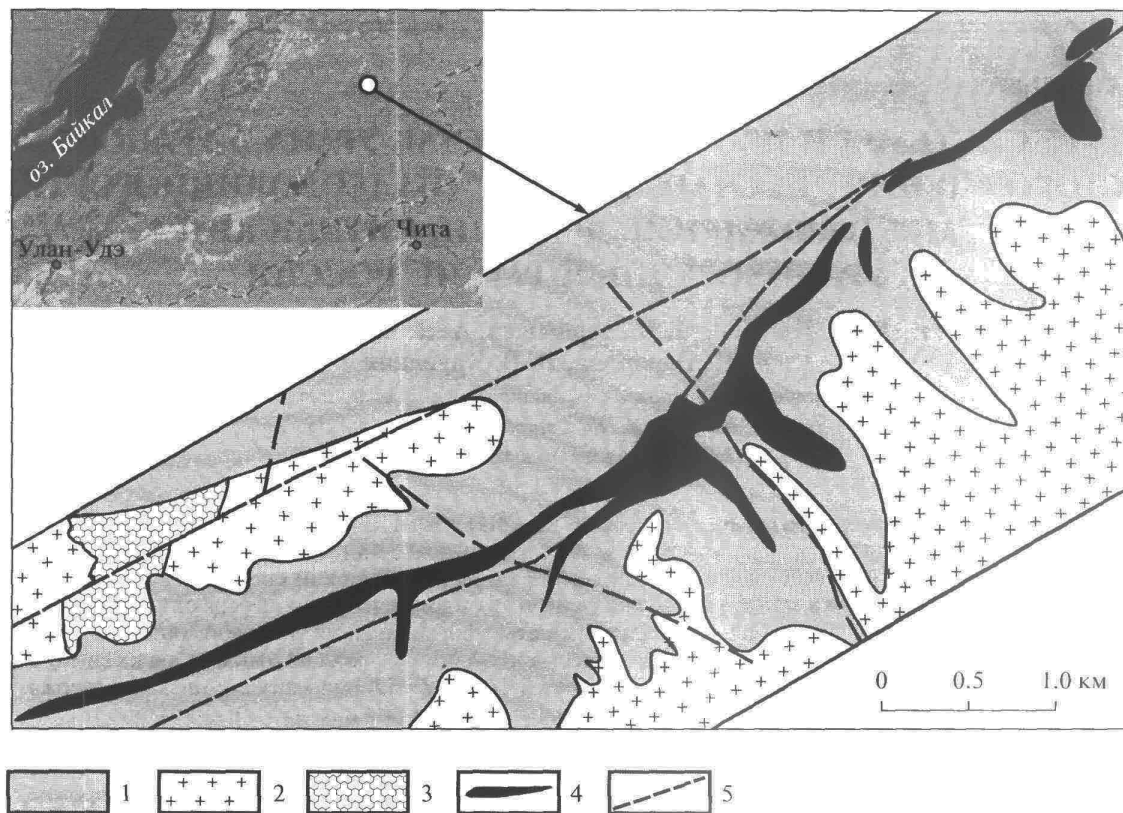
ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Дыбрын относится к экзогенно-эпигенетическим урановым “месторождениям в песчаниках” (Живов и др., 2012), или “sandstone-hosted uranium deposits” (Cuney, Kyser, 2008), к подтипу “палеодолинные”, которые составляют основной потенциал урана в Витимском урановорудном районе. В настоящее время месторождения в песчаниках – ведущий источник урана, который обеспечивает 53% его мировой добычи (Живов и др., 2012). Эти месторождения, локализованные в проницаемых (песчаники, гравелисты, паттумы) слоях терригенно-осадочных пород, образуются во впадинах (предгорных, межгорных, долинных) за счет инфильтрации по ним подземных вод. Насыщенные кислородом атмосферные воды выщелачивают рассеянный в породах уран, который, поступая в глубокие горизонты терригенно-осадочных пород этих впадин, отлагается на восстановительных барьерах. В США, Казахстане, Узбекистане, Нигере, Габоне и

Южной Африке в месторождениях этого типа сосредоточены основные ресурсы урана.

Месторождения урана «песчаникового» палеодолинного типа на Витимском плоскогорье – перспективная база уранового сырья России. Ресурсный потенциал Витимского урановорудного района приближается к 100 тыс. т (Живов и др., 2012). При этом основные запасы урана находятся в Хиагдинском рудном поле. Отмеченное обстоятельство определяет повышенный интерес к Витимскому району, активно изучающемуся в настоящее время. Определение возраста и уточнение условий формирования уранового оруденения – одна из важных задач этого изучения. В настоящей работе представлены результаты изотопно-геохронологического (U-Pb, K-Ar) и изотопно-геохимического (^{234}U - ^{238}U , ^{235}U - ^{238}U) исследования рудовмещающих пород в вертикальном разрезе терригенно-осадочной толщи и перекрывающих ее базальтов уранового месторождения Дыбрын (Хиагдинское рудное поле).

* Адрес для переписки: В.Н. Голубев. E-mail: golub@igem.ru



Фиг. 1. Схема геологического строения месторождения Дыбрын.

1 – аллювиально-пролювиальные отложения рудоносного горизонта джилдинской свиты; 2–3 – породы фундамента: 2 – витимканский интрузивный комплекс, лейкократовые роговообманковые граниты и их разности; 3 – песчаники, кварциты палеозойского возраста; 4 – рудные залежи; 5 – разрывные нарушения.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РУД

Месторождение Дыбрын, как и другие урановые месторождения Хиагдинского рудного поля, образовалось в пределах Амалатского плато в процессе позднепалеогеновой-неогеновой тектоно-магматической активизации (Машковцев и др., 2010). В результате блокового воздымания и эрозионных процессов на данной территории сформировались овражно-балочная сеть и Ата-лангинская палеодолина, в которой и находится Дыбрынский месторождение (фиг. 1). Месторождение представляет собой протяженную залежь северо-восточного простирания, осложненную короткими (0.5–1.5 км) апофизами северо-западного направления.

В строении месторождения выделяют два структурных этажа (Машковцев и др., 2010): нижний, представленный палеозойскими мета-

морфическими и магматическими породами кристаллического фундамента, и верхний, сложенный кайнозойскими вулканогенно-осадочными образованиями джилдинской свиты, представляющей собой основную рудовмещающую толщу. Среди пород фундамента в пределах месторождения наиболее распространены граниты витимканского комплекса средне-верхнепалеозойского возраста (γ PZ₂₋₃ v). Это преимущественно биотит-роговообманковые порфировидные и среднезернистые лейко- и мезократовые граниты и немногочисленные дайки аплитовидных и аплит-пегматоидных гранитов и пегматитов. В юго-западной части месторождения встречаются песчаники и кварциты палеозойского возраста. По породам фундамента развита кора выветривания мощностью до 20–25 м.

На породах фундамента залегает толща терригенно-вулканогенных пород ранне-неогеново-

го возраста, выделенная в джилдинскую свиту ($N_1 dz$). По составу и условиям осадконакопления свита делится на две подсвиты (Машковцев и др., 2010): нижнюю, преимущественно терригенную, и верхнюю, главным образом, вулканогенную, каждая из которых содержит ряд более мелких прослоев или пачек терригенных и вулканогенных пород. На основе палеонтологических исследований осадков и K-Ar датирования возраст лав нижней подсвиты джилдинской свиты определяется интервалом 13–14 млн лет, а верхней подсвиты — 9–12 млн лет (Рассказов и др., 2000). Урановое оруденение локализуется в основном в терригенных отложениях нижней подсвиты (продуктивная толща), реже — в нижней части вулканогенных и туфогенных пород, а иногда — в коре выветривания, развитой по породам кристаллического основания. Подошва продуктивной толщи в пределах месторождения залегает на глубине от 100 до 220 м. По фациальным условиям терригенные породы джилдинской свиты относятся к пролювиально-делювиальным, аллювиальным и озерным отложениям (Машковцев и др., 2010). Они обогащены органическим веществом: содержание $C_{орг}$ в отдельных прослоях достигает 5–15%. В рудах среднее содержание $C_{орг}$ составляет 0.3%.

Верхняя, вулканогенная часть разреза джилдинской свиты, перекрывающая оруденение на всей площади месторождения, сложена оливиновыми базальтами, трахибазальтами и их туфами, мощностью от первых десятков метров до 190–200 м. С юго-запада на северо-восток через всю площадь месторождения прослеживается постседиментационный Кореткондинский разлом, образующий серию субпараллельных сбросов, по которым северо-западный блок месторождения опущен по отношению к юго-восточному на 30–70 м. Разрывы других направлений имеют подчиненное значение.

Изучение рудных образцов показало, что урановая минерализация в терригенно-осадочной толще обычно приурочена к зернам полевого шпата и псевдоморфозам дисульфидов железа по растительным остаткам (фитоморфозам). В полевых шпатах уран тяготеет к выделениям лейкоксена (фиг. 2а). В сульфидных фитоморфозах урановая фаза, по составу близкая к нингиоиту^{*)}, формирует корковидные образования, обволакивающие зерна дисульфида железа и заполняющие промежутки между ними (фиг. 2б). В табл. 1 приведены данные по определению состава: 1) лейкоксе-

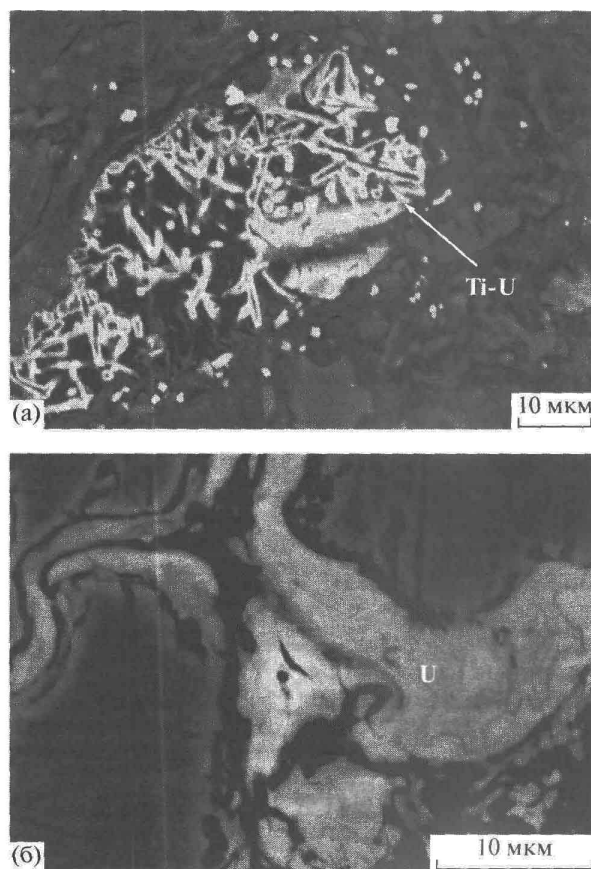
на, обогащенного ураном (точка опробования 1); 2) корковидных образований, обволакивающих зерна дисульфида железа (точки опробования 2–4). Определения выполнены в ИГЕМ РАН на рентгеновском микрозондовом анализаторе JXA-8100 (аналитик А.А. Вириус). Высокое содержание железа и серы, отмеченное при анализе корковидных образований, скорее всего, является следствием матричного эффекта — влияния подложки дисульфида железа, находящегося в тесной ассоциации с урановой фазой. Заметная примесь урана в лейкоксене (3.66%), по-видимому, объясняется высокой сорбционной способностью этой фазы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Учитывая чрезвычайно тонкодисперсный характер урановой минерализации, изучение U-Pb изотопных систем и изотопного состава урана проводилось не по отдельным минеральным фазам, а по образцам, которые характеризуют литологические типы пород, установленные в разрезе терригенной толщи из опорной скв. № 5214 и из рудного интервала скв. № 5200. Для этого использовались отквартовки образцов керна.

В работе Никитиной, Прохорова (2012) отмечается, что на месторождении Коретконде Хиагдинского рудного поля богатое урановое оруденение приурочено к более тонкозернистым, преимущественно глинистым породам, что обусловлено максимальной концентрацией в них сингенетических восстановителей (углефицированных растительных остатков), а также более длительным контактом урансодержащих вод с породой. В связи с этим по трем образцам с месторождения Дыбрын, отобранным из интервалов с балансовым содержанием урана, нами было проведено изучение фракций с различным размером частиц. Каждый из образцов был разделен на две части. Одна часть представляла собой валовую пробу (ВП) образца. Другая часть использовалась для разделения на две фракции, отличающиеся по размеру частиц. Для этого предварительно высушенный образец взвешивался, а затем размачивался в дистиллированной воде 10–12 часов. Взмученная суспензия размоченного образца пропускалась через сито с размером ячейки 50 мкм. Фракция, прошедшая через сито, представляла собой тонкую фракцию (ТФ) образцов, а оставшаяся на сите — грубую фракцию (ГФ). После высушивания полученные ТФ и ГФ взвешивались для определения доли каждой из них в образце. Для изотопных исследований и определения химического состава отквартовки валовых проб и тонкой фракции растирались до размера частиц менее 0.001 мм.

*) Нингиоит — минерал группы рабдофана, идеализированная формула $CaU(PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ (Белова и др., 1985). Уран находится в четырехвалентном состоянии.



Фиг. 2. Формы выделений урансодержащих фаз в породах терригенно-осадочной толщи (BSE-изображения): а — трубчатые образования титановой фазы, обогащенной ураном (Ti-U); б — урановая фаза, по составу близкая к мингииту (U), обволакивает округлые выделения (фитоморфозы) дисульфида Fe.

Для всех проб был изучен их химический состав. Анализ выполнялся методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF) на спектрометре последовательного действия Philips PW2400 (аналитик А.И. Якушев). При калибровке спектрометра использованы отраслевые и государственные стандартные образцы химического состава минерального сырья. Определения содержаний Fe_2O_3 и FeO выполнялись методом классической химии (аналитик О.Г. Унанова), а $\text{C}_{\text{орг}}$ и CO_2 — с помощью экспресс-анализатора АН-7529 кулонометрическим титрованием при сжигании пробы в токе кислорода и аргона по методике (Корреляция ..., 1986) (аналитик С.И. Коган). Для проб ТФ проведены рентгенофазовые исследования минерального состава на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200 с предварительной оценкой количественного соотношения глинистой и неглинистой составляющих (табл. 2).

Подготовка проб для последующих изотопных исследований проходила по следующей методике. Разложение ВП и пробы ТФ велось в медленно кипящем растворе смеси концентрированных HF и HNO_3 в соотношении 5 : 1. Из полученного раствора отбирались три аликвоты: 1 — для определения содержаний U и Pb методом изотопного разбавления с использованием смешанного трасера $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$; 2 — для измерений изотопного состава общего Pb и отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; 3 — для высокоточных измерений отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ с использованием двойного трасера $^{236}\text{U} + ^{233}\text{U}$. В аликвоты для определения содержаний U и Pb и отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ трасеры добавляли до хроматографического выделения элементов. Для масс-спектрометрического анализа исследуемые элементы выделяли методом ионнообменной хроматографии на анионите BIO-RAD AG 1×8 , 200–400 меш. Суммарный уровень лабораторного фона при хи-

Таблица 1. Результаты определения состава ураносодержащих минералов месторождения Дыбын

№ пп	Содержание, % масс.												
	UO ₂	SiO ₂	FeO	PbO	TiO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	Сумма
1	3.66	0.53	2.83	Не обн.	73.48	0.05	1.01	Не обн.	0.18	0.16	0.69	0.45	83.07
2	36.33	0.29	13.88	0.03	0.05	0.07	0.26	0.08	Не обн.	12.57	8.05	12.99	84.60
3	39.23	0.09	6.42	0.03	0.02	Не обн.	0.20	0.12	Не обн.	14.79	5.91	12.45	79.25
4	36.34	0.12	25.77	0.03	0.02	0.06	0.21	0.01	Не обн.	9.86	9.57	9.42	91.40

мической подготовке образцов не превышал 0.1 нг для Pb и 0.05 нг — для U.

Изотопный анализ урана и свинца, разбавленных смешанным трасером $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$, а также общего свинца выполнялся на термоионизационном 7-коллекторном масс-спектрометре Micromass Sector 54. Для урана использовался трехленточный режим источника ионов с двумя танталовыми испарителями и рениевым ионизатором. Анализ изотопного состава свинца проводился в одноленточном режиме с силикагелевым активатором на рениевой подложке. Правильность результатов масс-спектрометрических измерений контролировалась по данным анализа Международных стандартных образцов N.I.S.T. Pb (SRM 981) и U (U 500). Коэффициент приборной масс-дискриминации, на который корректировались результаты анализов образцов, составлял 1.0008 на единицу разности масс изотопов свинца. В геохронологических расчетах использовались значения констант, рекомендованные Международной подкомиссией по геохронологии МГК (Steiger, Jager, 1977).

Изотопный состав урана месторождения Дыбын изучался методом многоколлекторной масс-спектрометрии с ионизацией вещества в индуктивно-связанной плазме (MC-ICP-MS) на приборе NEPTUNE (ThermoFinnigan). Применительно к урану этот метод в современной изотопной геохимии позволил, во-первых, больше чем на порядок (по сравнению с традиционно применявшимся методом альфа-спектрометрии) снизить погрешность измерения изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и перейти к изучению “тонких” эффектов нарушения равновесия в ряду ^{238}U – ^{234}U . Во-вторых, в результате развития мето-

да MC-ICP-MS проведены высокоточные (с погрешностью <0.01%) измерения отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008), положившие начало изучению природного фракционирования изотопов ^{238}U и ^{235}U .

Для целей настоящей работы методика измерения изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, оптимизированная нами на приборе NEPTUNE (Чернышев и др., 2010), включает в себя одновременное измерение на коллекторах Фарадея интенсивностей ионных токов изотопов ^{238}U , ^{235}U и ^{234}U , а также контроль фоновых сигналов на массах 239 ($^{238}\text{U}\text{H}^+$) и 237 (фон рассеянных ионов). При рабочей интенсивности ионных токов $^{238}\text{U}^+$ 30–40 В измерявшийся сигнал $^{234}\text{U}^+$ составлял около 2 мВ. Величина коррекции интенсивностей $^{234}\text{U}^+$ и $^{235}\text{U}^+$ на вклад рассеянных ионов в масс-спектре урана не превышала соответственно 0.03 и 0.01%. Изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в ходе анализа корректировалось на масс-дискриминацию прибора по опорному отношению $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, для которого принималось значение 137.88. Коррекция интенсивностей ионных токов $^{234}\text{U}^+$ и $^{235}\text{U}^+$ на вклад фона рассеянных, а также гидридных ионов ($^{234}\text{U}\text{H}^+$) приводила к изменению измеренного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ на величину не более 0.03%. Воспроизводимость единичного результата измерения изотопного отношения в долговременной серии параллельных анализов двух опорных образцов природного урана UP-1 и C-85/67, прокалиброванных относительно Международного стандартного образца CRM-112A (Condon *et al.*, 2010), составила 0.27% ($\pm 2\text{SD}$).

Таблица 2. Соотношение фракций и результаты определения минерального состава проб из скважин 5214 и 5200 месторождения Дыбрынь

Номер образца	Содержание ТФ в образце, %	Содержание глинистого вещества в ТФ, %	Состав глинистой части ТФ	Состав неглинистой части ТФ
5214/105.4	81	10–15	Каолинит (галлуазит), иллит, смектит (иллит-смектит)	Кварц, альбит, микроклин
5214/110.6	54	10	Каолинит (галлуазит), смектит (следы)	То же
5214/113.4	98	10	Каолинит (галлуазит), иллит (следы)	То же
5214/114.5	84	10	То же	То же
5214/119.8	81	10	То же	То же
5214/120.6	64	15	Каолинит (галлуазит), иллит, смектит (иллит-смектит)	Кварц, альбит, микроклин, цеолит (клиноптилолит)
5200/203.5	47	5	Каолинит (галлуазит), иллит, смектит (иллит-смектит) (следы)	Кварц, альбит, микроклин, пирит

При измерении изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ на приборе MC-ICP-MS NEPTUNE применялась техника двойного трасера (Stirling *et al.*, 2005), позволяющая осуществить “внутреннее” нормирование результатов измерений в ходе анализа и с высокой точностью скорректировать их на эффект приборной масс-дискриминации. Приготовленный нами двойной трасер был аттестован относительно стандартного образца CRM-112A; величина $^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$ в трасере составляет 1.03047 ± 7 (Чернышев и др., 2012). Итоговая погрешность измерения отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в природном уране, оцененная по результатам параллельных анализов стандартного образца IRMM-3184 и опорного образца УР-1, составляет 0.007%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение проб из рудовмещающей терригенно-осадочной толщи показало, что, несмотря на широкий спектр соотношения тонкой и грубой фракций, минеральный состав ТФ довольно однороден (табл. 2). В глинистой части ТФ это — каолинит, иллит и смектит, а в неглинистой — кварц, альбит и

микроклин. В пробе 5214/120.6 установлен также цеолит, а в пробе 5200/203.5 — пирит. Содержание основных элементов (Si, Al и K) в пробах (за исключением 5214/110.6 и 5200/203.5) варьирует в относительно узком диапазоне (табл. 3). Вместе с тем вариации содержаний Ti, S, Zn, U и соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ весьма существенны.

Во всех исследованных пробах отмечается значительное количество примесного (нерадиогенного) свинца. Даже в пробах с высоким (0.1–0.2%) содержанием урана, отвечающим балансовому, доля примесного ^{206}Pb в общем свинце проб составляла не менее 67%, а ^{207}Pb — не менее 96.8% (табл. 4). В пробах же с низким (менее 0.007%) содержанием урана доля примесного ^{206}Pb достигала 99.0%, а ^{207}Pb — 99.95%. В этих условиях расчет содержаний радиогенных изотопов ^{206}Pb и ^{207}Pb и далее — значений U-Pb возраста по индивидуальным пробам особенно критичен к принимаемому в расчетах изотопному составу свинца, вводимому в качестве поправочного на примесный свинец. Достаточно корректной была бы поправка по изотопному составу свинцовых или свинецсо-

Таблица 3. Химический состав проб из скв. № 5214 и 5200 месторождения Дыбын

№ пробы	Содержание, мас. %													
	ППП	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	C _{орг}	CO ₂
5214/105.4	6.27	1.23	0.81	18.29	63.53	2.81	0.99	1.75	0.81	2.19	0.18	0.17	0.08	0.73
5214/110.6	4.88	1.49	0.52	14.67	69.51	3.18	0.77	1.14	0.64	1.31	0.24	0.35	0.17	0.99
5214/113.4	5.52	1.29	0.55	20.21	65.26	2.96	0.58	0.78	0.16	1.90	0.04	не обн.	не обн.	0.11
5214/114.5	6.60	1.61	0.47	18.13	64.28	2.94	0.70	0.67	0.48	1.52	0.18	0.82	0.55	1.00
5214/114.5тф	7.22	1.11	0.44	20.43	62.37	2.78	0.48	0.84	0.36	1.77	0.20	0.61	0.41	0.85
5214/119.8	6.38	0.97	0.64	21.10	64.17	2.67	0.52	0.83	0.14	1.75	0.04	0.03	не обн.	0.18
5214/120.6	6.42	1.29	0.72	18.44	63.62	2.80	0.89	1.65	0.60	1.98	0.23	0.32	0.37	0.74
5214/120.6тф	11.45	0.93	0.63	18.70	55.86	2.38	0.80	2.12	0.98	2.98	0.43	0.98	0.66	0.52
5200/203.5	5.82	1.88	0.16	10.47	70.76	3.26	0.47	0.37	не опр.	3.48	0.23	2.00	не опр.	1.05
5200/203.5тф	9.60	1.50	0.49	17.11	57.45	2.91	0.74	1.11	не опр.	4.04	0.40	1.66	1.85	1.40

№ пробы	Содержание, г/т											
	V	Co	Ni	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba	U	Th	Y	Pb
5214/105.4	149	не обн.	10	92	98	207	419	813	30	19	22	34
5214/110.6	113	13	15	88	124	205	384	803	787	9	34	25
5214/113.4	82	не обн.	не обн.	47	120	173	243	718	27	11	25	28
5214/114.5	115	31	67	61	167	245	310	791	1450	7	40	30
5214/114.5тф	143	23	44	92	152	213	289	727	1326	15	55	33
5214/119.8	82	не обн.	15	46	132	159	293	672	40	14	20	33
5214/120.6	131	32	41	275	141	219	405	811	745	10	32	29
5214/120.6тф	162	98	131	2348	138	253	487	752	2098	14	80	41
5200/203.5	78	57	109	1009	219	188	263	749	1232	5	не обн.	13
5200/203.5тф	159	39	99	995	211	255	491	814	1669	14	108	28

державших минеральных фаз непосредственно из исследованных проб, однако ни в одной из проб такие фазы не обнаружены. Наиболее вероятный изотопный состав примесного свинца определен расчетным путем: экстраполяцией изотопных данных по пробе 5214/105.4 с минимальным содержанием урана на возраст 9.5 млн лет (среднее значе-

ние изотопного возраста для валовых проб с высоким содержанием урана). Изотопный состав этого свинца приведен в табл. 4. Реальный изотопный состав примесного свинца в разных пробах может несколько отличаться из-за неоднородности состава терригенной толщи как в вертикальном разрезе, так и по латерали. Отметим, что для проб с

Таблица 4. Результаты изотопного U-Pb и U-U изучения проб из скв. 5214 и 5200 месторождения Дыбын

Номер пробы	Изотопные отношения			Содержание, %		Возраст, млн лет *)		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ($n \times 10^{-5}$)	Содержание $\text{Pb}_{\text{рад}}$, %		$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Pb	U	$T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$	$T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$		$^{206}\text{Pb}_t$	$^{207}\text{Pb}_t$	
Пробы с низким (аномальным) содержанием урана											
5214/105.4	18.707	15.581	38.566	0.0014	0.0028	9.5	9.5	5.43	0.99	0.05	не опр.
5214/113.4	18.886	15.580	38.640	0.0025	0.0040	23.2	9.6	5.48	1.93	0.05	не опр.
5214/119.8	19.050	15.582	38.787	0.0036	0.0070	26.9	10.1	7.45	2.77	0.06	137.775 ± 12
Пробы с высоким (балансовым) содержанием урана											
5214/110.6	22.375	15.781	38.424	0.0020	0.0986	7.4	8.6	5.44	17.22	1.31	137.793 ± 10
5214/114.5	27.085	15.927	38.586	0.0023	0.1754	10.2	9.1	5.79	31.62	2.20	137.817 ± 10
5214/120.6	23.483	15.798	38.505	0.0024	0.0950	12.0	11.6	4.79	21.13	1.40	137.850 ± 10
5200/203.5	24.915	15.870	38.338	0.0014	0.1231	6.5	6.6	5.70	25.66	1.87	137.738 ± 11
Тонкая фракция проб с высоким (балансовым) содержанием урана											
5214/114.5ф	27.542	15.965	38.576	0.0024	0.1582	12.5	11.7	4.87	32.75	2.44	137.826 ± 10
5214/120.6ф	25.323	16.075	38.446	0.0032	0.2352	8.6	13.7	4.86	26.86	3.14	137.881 ± 10
5200/203.5ф	27.474	15.981	38.347	0.0023	0.1963	9.3	9.2	4.83	32.59	2.55	137.740 ± 10

Примечание. Изотопный состав Pb, принятый при введении поправки на примесный свинец: $^{204}\text{Pb} = 1.359$, $^{206}\text{Pb} = 25.162$, $^{207}\text{Pb} = 21.156$, $^{208}\text{Pb} = 52.323$.

низким содержанием урана даже относительно небольшие отличия изотопного состава примесного свинца от того, который принят при расчетах изотопного возраста (около 0.02% для отношения $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), приводят к изменению возраста $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$ в несколько миллионов лет.

Значения U-Pb изотопного возраста проб, отобранных на различных уровнях вертикального разреза рудовмещающей терригенно-осадочной толщи, находятся в широком диапазоне — 6.5–26.9 млн лет (табл. 4). Большая часть полученных значений возраста выше, чем K-Ar возраст базальтов (табл. 5), перекрывающих терригенно-осадочную толщу. Наибольший разброс (от 9.5 до 26.9 млн лет) установлен для проб с низким содержанием урана. Для рудных проб с высоким содержанием урана диапазон значений возраста существенно уже — 6.5–12 млн лет. Высокая степень дискордантности значений U-Pb возраста ряда проб, которая определяется разницей величин $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) - T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$, отнесенной к средней величине этих двух значений, свидетельствует о заметной роли процессов миграции промежуточных продуктов распада в ряду ^{238}U (RD^{238}U). Дополнительным аргументом в пользу миграции RD^{238}U в пределах исследуемого разреза могут служить результаты определения в пробах отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Для большинства проб оно отличается от равновесного отношения этих изотопов, которое, по данным разных авторов, находится в диапазоне $5.49\text{--}5.52 \times 10^{-5}$ (DeLaeter *et al.*, 1991; Roback *et al.*, 2001). Отличие отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ от равновесного свидетельствует о том, что на участках отбора проб проявились относительно молодые (не старше 1.5 млн лет) процессы, ответственные за миграцию урана. На фиг. 3 показан характер изменения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в ВП в раз-

резе терригенно-осадочной толщи. Если в верхней части разреза отличие $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ от равновесного относительно невелико и определяется небольшим дефицитом ^{234}U , то ближе к фундаменту отклонение изменяется в более широком диапазоне и связано как с дефицитом ^{234}U , так и с его избытком.

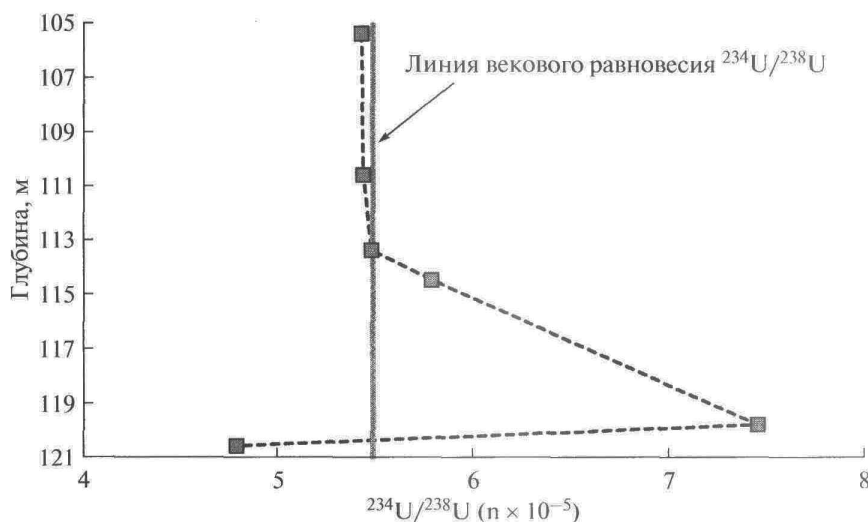
Разделение в природных условиях изотопов ^{234}U и ^{238}U , как было впервые показано в работах В.В. Чердынцева (Чердынцев, 1969), а в последующем во многих других исследованиях, обусловлено более слабой связью ^{234}U , как продукта распада, в веществе породы по сравнению с ^{238}U . Если порода представляла собой замкнутую систему, то изотопы ^{234}U и ^{238}U в ней должны были находиться в состоянии радиоактивного равновесия. При возмущении на породу природных вод изотоп ^{234}U в большей степени, чем изотоп ^{238}U , переходит в водную фазу, что и приводит к нарушению соотношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

В отличие от валовых проб, все пробы ТФ показали близкие значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ вне зависимости от величины $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ соответствующих валовых проб. Полученные значения гораздо меньше равновесного соотношения этих изотопов. Отмеченный факт, по-видимому, объясняется тем, что в процессе замачивания проб для последующего отделения ТФ часть легкоподвижного ^{234}U могла перейти в воду. При этом подавляющая часть общего урана проб ТФ не подвергалась вымыванию. Об этом свидетельствуют результаты оценки количества общего урана, перешедшего в воду после замачивания пробы 5214/120.6. Взмученная суспензия размоченной в течение суток ВП центрифугировалась, а затем водная часть отделялась от осадка и выпаривалась досуха. После центрифугирования сохранялась незначительная замут-

Таблица 5. Результаты К-Аг датирования проб базальтов из скв. 5208, месторождение Дыбын

№ пробы	Анализируемый материал	K, мас. % ($\pm\sigma$)	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ (нг/г) ($\pm\sigma$)	$^{40}\text{Ar}_{\text{возд}}$ (обр), %	Возраст, млн лет ($\pm\sigma$) *
5208/1	Основная масса	1.39 ± 0.02	0.879 ± 0.007	31.7	9.1 ± 0.3
5208/2	То же	1.37 ± 0.02	0.818 ± 0.010	49.0	8.6 ± 0.3

Примечание. К-Аг датирование базальтов выполнено В.А. Лебедевым в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН.



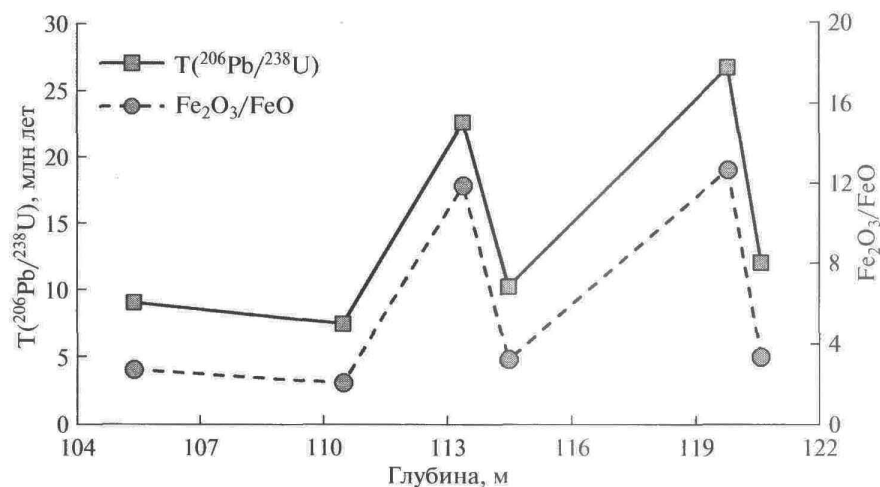
Фиг. 3. Вариации величины $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в вертикальном разрезе терригенно-осадочной толщи (скв. 5214) по данным анализа ВП.

ненность раствора. Содержание урана в сухом остатке определялось методом изотопного разбавления. В пересчете на общую массу размоченной пробы оно составило 0.00016%, или около 0.17% общего количества урана в пробе. Полученная оценка потери (вымывания) урана, по-видимому, несколько завышена за счет возможного присутствия в водном растворе незначительной примеси наиболее тонкой (менее 1 мкм) фракции вещества пробы. Введение коррекции на возможную потерю урана ТФ не приводит к сколько-нибудь заметному изменению рассчитанного U-Pb изотопного возраста.

Сравнительный анализ результатов изотопного датирования ВП и ТФ показал, что для ТФ значения $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$ выше, чем для ВП (табл. 4). Значения $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ двух из трех проб ТФ также выше значений $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$, полученных по ВП. Третья проба тонкой фракции (5214/120.6тф) имеет более низкое, чем ВП, значение $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$. Для ТФ этой пробы в отличие от других проб, в которых исследовались ВП и ТФ, величина $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ несколько выше, чем $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ для ВП. Причина отмеченных различий, скорее всего, связана с неидентичностью фазового состава ВП и ТФ. В двух из трех исследованных проб более высокое (в 1.6–2.5 раза) содержание урана в ТФ по сравнению с ВП подтверждает предполагающуюся приуроченность урановой минерализации к тонкой фракции. В третьей пробе содержание урана в ТФ немного (примерно на 10%) меньше, чем в ВП.

Существенный вклад в нарушение U-Pb изотопных систем оруденелых пород могли вносить наложенные процессы их преобразования, протекавшие, по-видимому, в окислительной обстановке. Соединения урана хорошо растворимы в водах с окислительной средой, тогда как свинец в этих условиях — малоподвижный элемент. В качестве индикатора степени окисленности исследованных проб может служить соотношение в них окисного и закисного железа. Отчетливая корреляция значений $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ и отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (фиг. 4) в ВП дает основание считать, что наложенные процессы окисления уранового рудного вещества привели к преимущественной потере урана по отношению к свинцу и в конечном счете — к удревнению значений изотопного возраста.

Наиболее высокие (23–27 млн лет), резко выделяющиеся значения изотопного возраста $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ (табл. 4, фиг. 4) получены по В 5214/113.4 и 5214/119.8, в которых отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в 3–5 раз выше, чем в остальных пробах (табл. 3). Соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в первой пробе почти не отличается от равновесного, а во второй оно существенно выше. По-видимому, в участках отбора этих проб после выноса в окислительной обстановке значительной части (порядка 50%) общего урана происходил и дополнительный привнос легкоподвижного ^{234}U за счет его переноса из соседних участков с более высокой концентрацией общего урана. Подобный эффект



Фиг. 4. Характер изменения U-Pb изотопного возраста и отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в вертикальном разрезе скв. 5214 по данным анализа ВП.

поведения U-Pb изотопной системы, усиленный миграцией короткоживущих (^{226}Ra , ^{222}Rn и др.) продуктов распада ^{238}U , был зафиксирован нами (Голубев, Чернышев, 2009) в рудной зоне уранового месторождения Стрельцовское в пределах Стрельцовского рудного поля (Восточное Забайкалье).

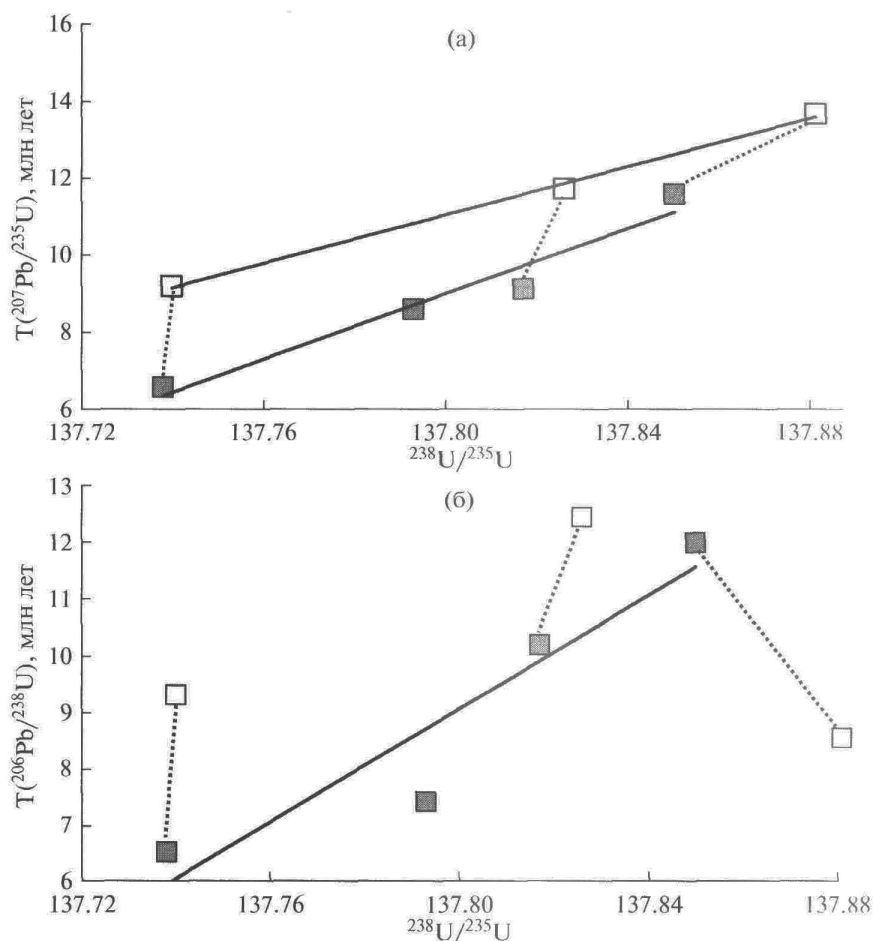
Если исходить из предположения, что изотопная разновозрастность проб, отобранных в разрезе скв. 5214, обусловлена преимущественной потерей урана, то оценку возраста, наиболее близкую действительному возрасту процесса уранового минералообразования, дают пробы с высоким содержанием урана (7.4–12 млн лет), характеризующиеся относительно низким соотношением $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. Для этих проб (как для ВП, так и для ТФ) установлена тенденция уменьшения величины $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$ с уменьшением отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (фиг. 5а). Для ВП подобная корреляция также наблюдается и между величинами $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ и отношением $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (фиг. 5б), а для ТФ этой закономерности следуют данные по двум пробам из трех. Диапазон вариаций отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в исследованных нами пробах достаточно большой — 137.74–137.88 (или около 1‰ $\delta^{238}\text{U}_{\text{CRM-112A}}$); он сравним с общим размахом этого отношения в урановых рудах различного типа (Bopp *et al.*, 2009; Brennecke *et al.*, 2010; Chernyshev *et al.*, 2013) и даже несколько больше того, который установлен Дж. Хиессом с соавторами (Hiess *et al.*, 2012) для подавляющего числа цирконов различного возраста и происхождения. Для одних и тех же проб значения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ для ТФ либо равны таковым для ВП (проба

5200/203.5), либо существенно выше (пробы 5214/114.5 и 5214/120.6) (табл. 4).

В нижней, наиболее дифференцированной в отношении $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, части терригенно-осадочной толщи отмечается хорошая корреляция $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (фиг. 6). Это согласуется с отмеченной К. Стирлинг с соавторами (Stirling *et al.*, 2007) тенденцией к корреляции этих отношений при взаимодействии минеральных образований с подземными водами.

В целом мы видим, что на месторождении Дыбын действительно присутствует уран с высокими значениями отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, т.е. изотопно тяжелый уран. Это согласуется с ранее установленной (Bopp *et al.*, 2009; Brennecke *et al.*, 2010) общей тенденцией поведения этого отношения в урановых месторождениях “песчаникового” типа по сравнению с высокотемпературными месторождениями. Однако, как отмечалось выше, спектр значений отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ на месторождении Дыбын довольно широкий, и наряду с изотопно тяжелым ураном установлен изотопно легкий уран, вплоть до величин отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ равных 137.738 и 137.740.

Изотопное фракционирование урана в водной среде, как показывают пока еще немногочисленные данные (Weyer *et al.*, 2008), определяется окислительно-восстановительным переходом U(VI) — U(IV) ; тяжелый изотоп ^{238}U обогащает твердую фазу с восстановленным ураном. В то же время, спелеотемы обогащены легким изотопом ^{235}U (Stirling *et al.*, 2007). Широкий спектр значений отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ на месторождении Дыбын, по-видимо-



Фиг. 5. Диаграммы зависимости величины $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ от изотопного U-Pb возраста проб: а – $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ – $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$; б – $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ – $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$. Пунктирные линии соединяют точки валовых проб и проб тонкой фракции, отобранных из одного образца.

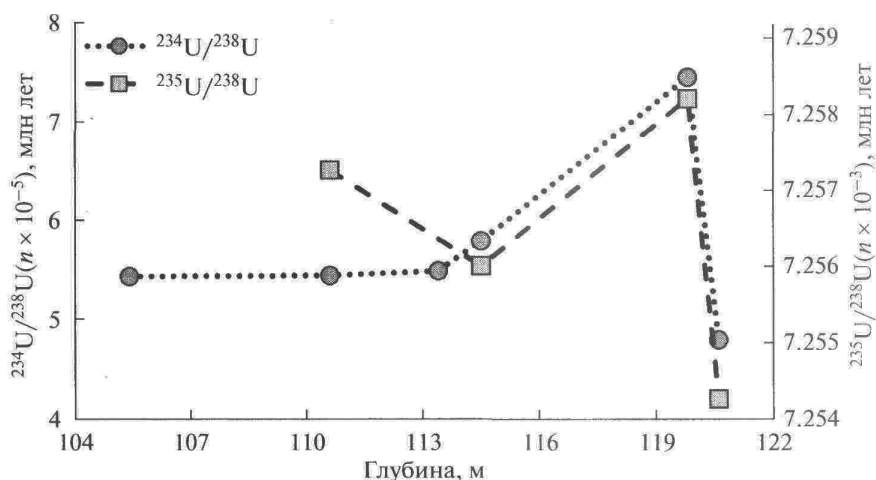
му, связан, с одной стороны, с осаждением урана на восстановительных барьерах в рудовмещающей терригенно-осадочной толще, а с другой — с длительно протекавшими процессами взаимодействия отложенного урана с подземными водами. О контрастности окислительно-восстановительных условий в рудах месторождения Дыбрын, определивших состояние изотопных U-Pb геохронометрических систем изучавшихся образцов и характер фракционирования изотопов урана, свидетельствуют значительные вариации отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$.

Полученные результаты позволяют предположить, что формирование урановой минерализации на месторождении Дыбрын могло начаться 12–12.5 млн лет назад, т.е. до перекрытия вулканогенно-осадочной толщи покровом базальтов, и протекать в течение довольно продолжительного

времени — до 6.5 млн лет. Данные по изотопному отношению $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ свидетельствуют о проявлении на месторождении молодых (моложе 1.5 млн лет) процессов преобразования урановых руд миоценового возраста. Эти процессы ответственны за миграцию урана и его переотложение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкий спектр U-Pb изотопных значений возраста (26.9–6.5 млн лет), полученных по пробам пород из терригенно-осадочной толщи месторождения, обусловлен как длительностью формирования урановой минерализации, так и проявлением процессов окисления и нарушения U-Pb изотопной системы. Процессы окисления пород терригенно-осадочной толщи привели к преимущественной потере урана по отношению к



Фиг. 6. Соотношение величин $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в вертикальном разрезе терригенно-осадочной толщи (скв. 5214) по данным анализа ВП.

свинцу и, в конечном счете, к удревнению изотопного возраста $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ на участках с низкими содержаниями урана. Неравновесное соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в большинстве исследованных проб свидетельствует о том, что в урановых рудах месторождения Дыбрын миоценового возраста проявлены молодые (моложе 1.5 млн лет) процессы, которые ответственны за миграцию урана и его переотложение. Установлена прямая корреляция отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ и значений изотопного ($T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$ и $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$) возраста, отражающая факт облегчения изотопного состава урана в последовательно формировавшихся минеральных отложениях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Н.Н. Тарасову, Б.Т. Кочкину и М.Н. Нестеровой за помощь в проведении полевых работ и обсуждение геологических материалов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты: 12-05-01146-а и 12-05-01060-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А., Сивцов А.В. Нингиоит в свете новых экспериментальных данных // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 3. С. 101–109.
- Голубев В.Н., Чернышев И.В. Дифференциальное поведение компонентов ^{238}U – ^{206}Pb и ^{235}U – ^{207}Pb изотопных систем в полиминеральных урановых рудах // Геохимия. 2009. № 4. С. 339–347.
- Живов В.Л., Бойцов А.В., Шумилин М.В. Уран: геология, добыча, экономика. М.: ОАО «Атомредметзолото», 2012.
- Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986.
- Машковцев Г.А., Константинов А.К., Мизута А.К. и др. Уран российских недр. М.: Изд. ВИМС, 2010.
- Никитина Е.С., Прохоров Д.А. Закономерности локализации оруденения, минеральный состав руд и рудовмещающих пород уранового месторождения Кореткондинское (Витимский урановорудный район) // Вестн. Моск. ун-та. 2012. Сер. геол. 4. № 6. С. 44–50.
- Рассказов С.В., Логачев Н.А., Брандт И.С. и др. Геохронология и геодинамика позднего кайнозоя (Южная Сибирь — Южная и Восточная Азия). Новосибирск: Наука, 2000.
- Чердынцев В.В. Уран-234. М.: Атомиздат, 1969.
- Чернышев И.В., Чугаев А.В., Голубев В.Н., Олейникова Т.И. Изучение вариаций содержаний изотопов ^{234}U и ^{230}Th — промежуточных продуктов распада ^{238}U методом многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MC ICP MS) // XIX симпозиум по геохимии изотопов: тезисы докладов. М.: Изд. ГЕОХИ, 2010. С. 386–387.
- Чернышев И.В., Баранова А.Н., Голубев В.Н., Чугаев А.В. Изотопный состав природного урана // Геохронометрические изотопные системы, методы их изучения, хронология геологических процессов: Матер. конф. М.: Изд. ИГЕМ РАН, 2012. С. 361–363.
- Brennecka G. A., Borg L. E., Hutcheon I. D. et al. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 291. P. 228–233.

- Bopp C.J., Lundstrom C.C., Johnson T.M. et al. Variations in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in uranium ore deposits: Isotopic signatures of the U reduction process? // *Geology*. 2009. V. 37. P. 611–614.
- Chernyshev I.V., Golubev V.N., Chugaev A.V., Baranova A.N. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ variations in high- and low-temperature uranium deposits. // *Goldschmidt 2013 Conference Abstracts*. Florentia, 2013. P. 871.
- Condon D.J., McLean N., Noble S.R., Bowring S.A. Isotopic composition ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) of some commonly used uranium reference materials // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 7127–7143.
- Cuney M., Kyser K. Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration // *Mineralogical Association of Canada. Short Course Series*. V. 39. Quebec, 2008.
- DeLaeter R., Heumann K.G., Rosman K.J.R. Isotopic composition of the elements 1989a // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991. V. 20. P. 1327–1337.
- Hiess J., Condon D.J., McLean N. et al. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ systematics in terrestrial U-bearing minerals // *Science*. 2012. V. 335. P. 1610–1614.
- Roback R.C., Johnson T.M., McLing T.L. et al. Uranium isotopic evidence for groundwater chemical evolution and flow patterns in the eastern Snake River Plain aquifer, Idaho // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 2001. V. 113. P. 1133–1141.
- Steiger R.H., Jager E. Subcommittee on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. V. 36. P. 359–362.
- Stirling C.H., Halliday A.N., Porcelli D. In search of live ^{247}Cm in the early solar system // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 1059–1071.
- Stirling C.H., Andersen M.B., Potter E.K., Halliday A.N. Low-temperature isotopic fractionation of uranium // *Earth Planet Sci. Lett.* 2007. V. 264. P. 208–225.
- Weyer S., Anbar A.D., Gerdes A. et al. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. P. 345–359.