

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов

ГЕОХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Допущено УМО вузов РФ по образованию в области прикладной геологии
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по магистерской программе 130100.27 «Геология, поиски
и разведка руд редких и радиоактивных элементов» направления
подготовки 130100 «Геология и разведка полезных ископаемых»*

2-е издание

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 550.42:546.7(075.8)
ББК 26.30:24.13я73
А79

Арбузов С.И.

А79 **Геохимия радиоактивных элементов:** учебное пособие / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 300 с., 72 табл., 60 ил.

ISBN 978-5-98298-567-5

В учебном пособии рассмотрены основные вопросы геохимии радиоактивных элементов: содержание урана и тория в минералах, горных породах, в формациях и комплексах пород, в литосфере и космосе; закономерности их распределения, формы нахождения, условия и формы миграции и концентрирования. Дана авторская трактовка истории формирования радиогеохимии от момента ее зарождения по настоящее время. Проведен детальный анализ основных свойств радиоактивных элементов. Особое внимание уделено индикаторным свойствам урана, тория и продуктов их распада для характеристики геологических процессов. Изложена методика радиогеохимического картирования. Кроме того, в учебном пособии рассмотрен круг вопросов, которые могут быть решены с использованием данных радиогеохимических исследований в геологии и других отраслях знаний. Отмечена важная роль радиоактивных элементов в геохронологии.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Рациональное природопользование, экологически безопасные технологии разработки месторождений, транспортировки, переработки нефти и газа» и предназначено для студентов, аспирантов и специалистов в области геологии и смежных специальностей.

УДК 550.42:546.7(075.8)
ББК 26.30:24.13я73

Рецензенты

Доктор геолого-минералогических наук,
профессор Академии народного хозяйства

Г.М. Комарницкий

Доктор геолого-минералогических наук
главный научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН

А.Д. Ножкин

ISBN 978-5-98298-567-5

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2009
© Арбузов С.И., Рихванов Л.П., 2009
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия радиоактивных элементов как наука существует уже почти столет. 29 декабря 1910 года В.И. Вернадский, выступая на публичном заседании Академии наук с докладом «Задача дня в области радия», высказал мысль о необходимости «... систематического исследования на радий всей земной коры, составления мировой карты радиоактивных минералов» (Вернадский, 1997, с. 17). Этот день можно принять за дату рождения геохимии радиоактивных элементов как науки. Под разными названиями (радиогеология, ядерная геохимия, геохимия радиоактивных элементов) эта дисциплина читалась во многих вузах страны при обучении специалистов геологического профиля.

В Томском политехническом университете этот курс в сокращенном объеме вместе с курсом «Геология урановых месторождений» более 30 лет читали профессора Ф.Н. Шахов, В.К. Черепнин и Л.П. Рихванов. После пятнадцатилетнего перерыва потребность в геологах, специализирующихся в области урановых месторождений, появилась вновь. В связи с тем, что развитие радиогеохимии в эти годы продолжалось достаточно активно, накопилось много новой информации.

В этот период (1996–2009 гг.) в Томске были проведены три международные конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», появилась новая информация, не отраженная в ранее подготовленных учебниках и учебно-методических пособиях. Кроме того, стремительное развитие науки, производства и технологий в конце XX – начале XXI века требует новых подходов к рассмотрению уже имеющейся информации.

Реализация программы подготовки магистров «Урановая геология» в Томском политехническом университете (с 2008 г.) потребовала написания такого пособия. Его отличительная особенность – объединение общих теоретических представлений в области геохимии урана и тория с практическими знаниями, ориентированность на возможность применения радиогеохимической информации для прогнозирования и поисков месторождений руд редких и радиоактивных элементов.

Курс «Геохимия радиоактивных элементов» как составная часть геохимии охватывает все основные вопросы, рассматриваемые этой наукой: содержание элементов в минералах, горных породах, формациях и комплексах пород, крупных блоках земной коры и в земной коре в целом; закономерности распределения, формы нахождения, условия и формы миграции урана и тория, условия и формы их концентрирования. Кроме того, в учебном пособии рассмотрен круг вопросов, которые могут быть решены с использованием данных радиогеохимических исследований в геологии и других отраслях знаний.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и специалистов в области геологии, геоэкологии, геофизики, гидрогеохимии, интересующихся вопросами геохимии радиоактивных элементов и ее использования в различных областях наук о Земле.

Глава 1

РАДИОГЕОХИМИЯ: ОТ ИСТОКОВ ДО НАШИХ ДНЕЙ

Открытие явления радиоактивности Анри Беккерелем (24 февраля 1896 г.) и носителей этого явления химических элементов урана, тория и продуктов их распада: полония (1898 г.); радия (1898 г.); актиния (1900 г.), газообразных (эманаций), продуктов распада: торона (1899 г.), радона (1903 г.) и др., а также свойств радиоактивного излучения (частиц и гамма-квантов), испускаемого радиоактивными элементами, таких как: выделение тепла (П. Кюри, Ж. Дани, 1903 г.), окрашивание кристаллических веществ, изменение их структуры и т. д. (Пьер и Мария Кюри, 1899 г.), ионизация воздуха (А. Беккерель, 1897 г.) и др., показало, что человечество стоит на грани новых открытий в областях химии, физики, наук о Земле и др. В конце XIX – начале XX века это были ещё горизонты будущего, а спустя 100 лет всё это стало реалиями жизни человека, без которых его жизнь и развитие науки уже представляется невозможной.

Исследования Марии и Пьера Кюри, Эрнеста Резерфорда, Фредерика Содди, В. Рамзая, Б. Болтвуда, Г. Гейгера, С. Вильсона, Д. Эльстера и многих других физиков и химиков Европы изменили представления человечества о строении атомов (зародилась ядерная физика), расширили представления о строении и свойствах материи, методах её исследования. Они разрушили представления о вечности и неизменности атомов химических элементов. Это способствовало появлению методов определения абсолютного возраста объектов материального мира (возникла наука геохронология) и появилась возможность понять природу теплового потока на нашей планете.¹

В России конца XIX – начала XX века многие физики и химики не имели возможность активно работать в новой научной области, связанной с радиоактивностью, так как на тот период времени отсутствовали технические средства измерения радиоактивности (электроскопы были основным устройством изучения этого явления, а также фотопластинки для исследования методом радиографии). Отсутствовали и сами радиоактивные элементы из-за чрезвычайно высокой их стоимости на мировом рынке (ориентировочно 1 г радия оценивался в начале XX века в 1 млн российских золотых рублей), что не позволяло эталонировать приборы и вести физико-химические опыты.

¹ Более подробно с историей изучения радиоактивности и значением этого открытия можно ознакомиться в следующих работах, опубликованных на русском языке: Учение о радиоактивности. История и современность. М.: Наука, 1973; Мария Склодовская-Кюри. Исследования над радиоактивностью. СПб., 1904; Фредерик Содди. Радий и его разгадка. Л., 1924; Отто Ганн. Радиоактивность и история Земли. М.; Л.: Изд-во ГТТУ, 1933; Джоли Д. История поверхности Земли. М.: ОНТИ, 1929; Кюри М. Радиоактивность. М.: Гостехиздат, 1947; Хавеши Г., Паннет Ф. Радиоактивность. Л.: НХТИ, 1925; Холмс А. Возраст Земли. М.: Гостехиздат, 1930; Мейтнер Л. Радиоактивность и строение атома. Л.: НХТИ, 1922; Трифонов Д.Н. и др. Учение о периодичности и учение о радиоактивности. М.: Атомиздат, 1974; Рамзай В. Элементы и энергия. СПб., 1913; Резерфорд Э. Избранные труды. Т. 1. Радиоактивность. М.: Наука, 1971; Зайцева Л.Л. и Фигуровская Н.А. Исследование явлений радиоактивности в дореволюционной России. М.: Изд-во АН СССР, 1961; Старосельская-Никитина О.А. История радиоактивности и возникновение ядерной физики. М.: Изд-во АН СССР, 1963.



◀ **Анри Беккерель – первооткрыватель явления радиоактивности**

- В 1896 году французский исследователь Анри Беккерель, изучая явление люминесценции под воздействием солнечного света, обнаружил засвечивание фоточувствительного материала веществом, в состав которого входили соли урана.
- Счастливая случайность: небесное светило было в момент проведения эксперимента закрыто тучами, и, естественно, наблюдательный учёный заподозрил что-то неладное. Последовал ряд повторных экспериментов, которые подтвердили, что засвечивание фотопластинок происходит во всех случаях, когда используются соли урана, и это засвечивание происходит даже через светонепроницаемую бумагу.



◀ **Мария Склодовская-Кюри – выдающаяся женщина мира XX века**

- Родилась 7.11.1867 в семье польского учителя.
- Муж – Пьер Кюри, французский физик.
- В 1897 году приступили к изучению лучей Беккереля.
- Мария Кюри – дважды лауреат Нобелевской премии (1903; 1911).
- Мать двоих детей: Ирен и Ева.
- Ирен Кюри – лауреат Нобелевской премии (1935).
- Ева Кюри, журналист; написала лучшую, на наш взгляд, книгу о Марии Кюри (1937).



Пьер и Мария Кюри

▼ **Из семейного альбома Кюри**



Мария Кюри с дочерью Ирен в лаборатории



Ирен Кюри



Ева Кюри



Мария Кюри с дочерьми Ирен и Евой (1905 г.)

Вот что писала французская пресса о трудностях получения радия:

«28 декабря 1898 года: несколько месяцев спустя после открытия полония, статья Академии наук, подписанная Пьером и Марией Кюри и Гюставом Бемонтом, подтверждает существование нового неизвестного прежде элемента, содержащегося в уранините.

Авторы статьи только что открыли радий – вещество, которое тот час же стало всемирно известным.

В предыдущие месяцы Пьер и Мария Кюри опустошили небольшие запасы уранинита, которыми они располагали, в серии химических опытов, которые применялись в горной промышленности; полученные растворы урана активны..., но они замечают, что растворы осадков (свинец, медь, сурьма, а также еще не открытый ими радий), находящиеся в природной руде – уранините (урановой соляной обманке) оказались еще более активны. За несколько месяцев научное подтверждение существования радия было доказано физическими средствами, как например спектрометрией.

Пьер и Мария Кюри купили и получили для опытов некоторое количество австрийской руды, использовавшейся для получения урана. Для них эти рудничные отходы, в 4–5 раз более активные, чем металлический уран, получаемый из них, были сокровищем. И речи не могло быть о том, чтобы их перерабатывать в лаборатории Кюри на улице Ломон в самом сердце Парижа.

В действительности первые этапы химической обработки, которые требовали свободных площадей и рабочей силы, проводились на заводе Центральной компании химической продукции, на набережной Явэль, у моста Мирабо. Этот завод предоставил для опытов оборудование. Здесь длительные процессы извлечения и очистки радия ставились на промышленную основу.

На выходе с завода тонна урановой руды превращалась в 10–20 кг сульфатов, активность которых в 30–60 раз больше, чем активность урана. На складе на улице Ломон Пьер и Мария Кюри эти концентраты «очищают» путем серии процессов растворения-осаждения и очистки, разработка которых способствовала возникновению многочисленных идей в 1900–1902 годах.

В 1903 году Анри Беккерель совместно с Пьером и Марией Кюри получает Нобелевскую премию за выявление природной радиоактивности.

С этого момента другие лаборатории в Европе и Америке начинают интересоваться радием, и поэтому возникает острая конкуренция в сфере производства солей радия.

Поскольку, в действительности, процветающий рынок находился в процессе становления благодаря спросу исследовательских лабораторий, а также медиков, которые занимались поисками эффективного лекарства от рака.

Напомним, что, начиная с этой эпохи первооткрытий, чрезвычайная редкость радия в природе требует для его получения значительных материальных средств, поскольку, чтобы получить 1 грамм радия, нужно обработать 8 тонн обогащенной руды. К тому же, на реализацию этого производства требуется много времени и большие финансовые затраты. Пьер и Мария Кюри сотрудничают с промышленным производством, но по наивности либо по этическим соображениям не заявляют патента.

Таким образом, с 1904 года получение радия промышленным способом становится реальностью на территории Франции. В самом деле, промышленник Эмиль Арме де Лиль воспользовался возможностью и вложил средства в производство и реализацию солей радия на заводе Ножен-сюр-Марн в парижском регионе. По-видимому, особенно после первой мировой войны, завод получал и обрабатывал вагоны руды из-за границы. В это время процессы обработки, которые были уже поставлены на хороший уровень, требовали на 1 тонну отходов урановых руд 5 тонн химических продуктов и 50 тонн промывной воды (воды для выщелачивания). После нескольких месяцев обработки, а затем – дробной кристаллизации в лаборатории, получали 1–2 миллиграмма очень активного бромистого радия. Первые миллиграммы радия, полученные на заводе Ножен-сюр-Марн, были бесплатно переданы Пьеру и Марии Кюри. Несколько лет спустя Генри Ротшильд построил другой завод по производству радия в Изль Сен Дени.

Производство радия становится промышленным и прибыльным бизнесом, продолжая оказывать материально-техническую поддержку супругам Кюри, вплоть до 1913 года, когда бельгийцы нашли в Заире залежи с более богатой рудой, что значительно снизило цены на радий.

Поскольку с 1904 г. по 1913 г. цены на радий продолжали расти: в США, которые с 1913 года понемногу начинают доминировать на этом рынке, цена за грамм доходила до 160 тысяч долларов. Во Франции грамм бромидра радия стоил 400 тысяч франков, а чистого радия – 750 тысяч франков. В то время радий стоил намного дороже золота, примерно в 200 тысяч раз, что в переводе на сегодняшний курс означает 15 миллионов франков за грамм».

Тем не менее, такие исследования по радиоактивности велись в университетских центрах городов Москвы (профессор А.П. Соколов и др.), Санкт-Петербурга (профессор И.П. Бергман и др.), Одессы (профессор Е.С. Бурксер), Томска (профессора П.П. Орлов, Н.А. Гесехус, лаборант В.С. Титов) и некоторых других центрах Российского государства (Кавказские минеральные воды и др.).

Радиоактивные явления начали изучать в России сразу же после их открытия А. Беккерелем в 1896 г. В этом же году на страницах журнала русского физико-химического общества (ЖРФХО) появилась заметка о том, что русские ученые, заинтересовавшись открытием А. Беккереля, сразу же попытались воспроизвести его опыты. 21 мая 1896 г. на 159-м заседании физического отделения РФХО профессор Военно-медицинской академии

Н.Г. Егоров и А.Л. Гершун демонстрировали снимки, полученные с помощью урановых солей (Хвостова, 2006).

Одним из первых ученых, начавших исследования в области радиоактивности природных объектов в России, был профессор Московского университета А.П. Соколов. В 1903 г. на годовичном заседании Русского бальнеологического общества в Пятигорске он впервые указал, что учение об ионизации и радиоактивности атмосферного воздуха имеет большое значение для бальнеологии и климатотерапии и является новым не только в России, но и за границей, поэтому необходимо собрать научные материалы об этом явлении из разных мест России. В начале 1912 г. А.П. Соколов создал при Физическом институте Московского университета радиологическую лабораторию. По теме «Радиоактивность природных объектов России» им написано около 20 научных работ. Его ученики В.И. Баранов, В.А. Соколов, Е.С. Щепотьева стали одними из первых русских радиологов (Хвостова, 2006).

В Санкт-Петербургском университете исследованиями радиоактивности природных объектов занимался физик И.И. Боргман (1904). В 1904–1909 гг. со своим учеником А.П. Афанасьевым он исследовал радиоактивность минеральных грязей Кавказских, Крымских и других курортов (Хвостова, 2006).

В имеющихся обзорах по истории развития учения о радиоактивности (Gasparini Paolo, 1984; Зайцева, Фигуровской, 1961; Г.Н. Флеров, 1971 и др.), как правило, обсуждаются достижения ученых Европы и европейской части России.

Исключение составляет диссертационная работа М.С. Хвостовой «История изучения естественной и искусственной радиоактивности природных объектов России» (2006), материалы которой используются при написании данного раздела.

Имеющиеся в Томске архивные материалы позволяют утверждать (Рихванов, Лозовский и др., 1991; Хахалкин, 1991; Рихванов, 1997 и др.), что и в азиатской части России, особенно в центре сосредоточения научной мысли – городе Томске, исследования этого нового явления проводились не менее активно, чем в признанных столичных городах России, и практически одновременно с началом исследований по этой проблеме в Москве и Санкт-Петербурге.



◀ Пётр Павлович Орлов – первый исследователь радиоактивности в Сибири

Прежде всего, этому способствовало то, что первые сибирские вузы (Томский государственный университет с его медицинским факультетом и Томский технологический институт) укомплектовывались научными кадрами Московского и Санкт-Петербургского университетов, имеющих прочные связи с научными кругами Европы.

Так, один из ректоров ТГУ профессор Н.А. Гезехус был выходцем Санкт-Петербургского технологического института и занимался изучением теплового действия лучей радия. Его работы по этому направлению обсуждались в научных кругах уже в 1903 году, т. е. непосредственно в тот год, когда это явление было обнаружено.

Выпускниками европейских вузов России были и другие первые исследователи явления радиоактивности и радиоактивных элементов в Сибири (П.П. Орлов, В.С. Титов, Д.В. Алексеев, П.П. Пилипенко, П.П. Гудков, М.Н. Соболев, В.А. Обручев и др.).

Хаос гражданской войны разметал и уничтожил многие архивные материалы тех лет, а что осталось незатронутым – частично или полностью было изъято из открытого пользования и помещено в спецхранилища (материалы П.П. Орлова) либо уничтожено в годы репрессий.

Сегодня эти материалы собираются по крупицам из различных разрозненных, несистематизированных источников, средств массовой информации. И сегодня мы имеем далеко не полный перечень имен сибирских исследователей явления радиоактивности.

При описании этих исследований трудно сохранить строгую последовательность событий, так же как трудно определить значимость тех или иных исследований. Все работы спрессованы практически в одно десятилетие (1904–1914 гг.) и взаимораскрывают, дополняют друг друга.

Наиболее полно и обстоятельно в российской научной исторической литературе освещена роль профессора медицинского факультета Томского государственного университета Петра Павловича Орлова. Уже в 1904 году, прибыв в Томск, он начал подготовку к проведению исследований по радиоактивности. В письме академику В.И. Вернадскому от 26 декабря 1904 года он писал:

«Медиков интересует сейчас особенно радий. Хлопочу об отпуске денег на покупку его препаратов и кой-каких приборчиков... Надеемся с П.П. Пилипенко отыскать здесь урановые и ториевые минералы...».

В 1907 году за счет личных средств он организует экспедиции в Енисейскую губернию (первая экспедиция Российской академии наук была организована только в 1908 г.). В ней принимали участие студенты томских вузов М.П. Орлов, Б.К. Шишкин. Были получены результаты по радиоактивности воздуха на руднике «Юлия», минеральных вод оз. Шира, Доможаково. П.П. Орлов отметил довольно высокую активность ключей и колодцев г. Томска, р. Томи в зимнее время и т. д.

В октябре-ноябре 1909 года профессор П.П. Орлов выступает на заседаниях Общества испытателей и врачей при Томском государственном университете с докладом «Радиоактивные вещества и их нахождение в природе».

Он отмечает находки радиоактивных минералов Алтая, доставленных П.П. Пилипенко (ученик В.И. Вернадского, который по его личной просьбе был в свое время принят В.А. Обручевым на работу младшим лаборантом кабинета минералогии ТТИ).

В 1912 году П.П. Орлов по просьбе директора Томского технологического института Н.И. Карташова исследует образец минерала, доставленного в ТТИ Восточно-Сибирским отделом Русского географического общества. Минерал оказался ортитом с весьма интересными свойствами, о которых было сообщено в материалах Географического общества в 1914 году.

В 1914 году была показана высокая радиоактивность ключей по р. Ушайке (Заварзинские источники).

В 1915 году работа профессора П.П. Орлова «К вопросу о нахождении радиоактивных веществ в шлихах золотоносных областей России» была опубликована в виде отдельного 6-го выпуска книги «Труды Радиевой экспедиции Императорской академии наук». Своей практической направленностью данная работа и сегодня представляет интерес для исследователей радиоактивности Сибири.

У П.П. Орлова были тесные связи с ТТИ. В своем письме В.И. Вернадскому от 01.07.1913 г. он пишет: «... пользуясь знакомствами в технологическом институте, стараюсь пропагандировать изучение радиоактивных веществ...».

В 1917–1926 гг. профессор П.П. Орлов вел курс лекций «Радиоактивные элементы, их свойства и нахождение в природе» на физико-математическом факультете ТГУ.

Из анализа сохранившихся материалов видно, что при исследовании радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири у П.П. Орлова были весьма тесные контакты с профессорами Томского технологического института А.И. Ефимовым (зав. кафедрой физики), Д.А. Алексеевым (химии), геологами и горняками П.П. Гудковым, А.В. Лаврским, Б.Л. Степановым, Л.Л. Тове и др.

По-видимому, такой тесный контакт разнопрофильных специалистов, привлеченных П.П. Орловым, и позволил ему разработать фундаментальную научную программу по изучению радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири, которая, по оценке ряда специалистов, была наиболее интересной (Портнов, 1975).

П.П. Орлов был первым исследователем Сибири, кто определял радиоактивность природных объектов на месте, разработав методику и аппаратуру для определения степени радиоактивности источников и атмосферного воздуха, исследовал минералы и горные породы в химической лаборатории Томского университета, а также вел работу по созданию радиологической лаборатории. В общем, П.П. Орлов первым разработал фундаментальную

научную программу по изучению радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири.

В технологическом институте это направление исследований наиболее ярко представлял Вениамин Семенович Титов (лаборант кафедры физики, ученик профессора П.Н. Лебедева, будущий профессор МГУ). К изучению радиоактивности вод Белокурихи (Алтай) В.С. Титов, по-видимому, приступил в 1905 г., так как в архивных документах есть его заявление от 25 мая 1905 года с просьбой командировать на Алтай (цель командировки не указана), и уже в марте 1908 года, в прошении на имя директора института, он пишет:

«Летом 1907 года я имел случай провести, благодаря выписанным физической лабораторией вверенного Вам института приборам Эльстера и Гейтеля, наблюдения радиоактивности теплых минеральных источников деревни Белокуриха на Алтае. Эти наблюдения убедили меня в очень большой радиоактивности названных минеральных вод».

«...Кроме того, я убедился, – пишет В.С. Титов, – в чрезвычайно большой, превосходящей, по-видимому, радиоактивность газа Нарзана, радиоактивности газа, выделяющегося из Белокуринских источников».

На основании этой записи Совет Технологического института в 1908 году командует В.С. Титова и студента В.П. Маркова в экспедицию по детальному изучению радиоактивности вод и газовых терм деревни Белокурихи, выделив для этих целей 300 рублей (для ориентировки стоимость одной коровы тогда составляла 10 рублей).

В начале 1909 года с материалами по радиоактивности вод Белокурихи на XII съезде естествоиспытателей и врачей были ознакомлены специалисты России (Дневник № 9, 1909–1910).

В 1913 году в Томске по распоряжению директора технологического института издается книга В.С. Титова «Радиоактивная эманация в водах и газах терм деревни Белокуриха на Алтае».

Данная книга интересна специалистам и сейчас, так как позволяет наблюдать динамику изменения радиоактивности в водах и газах.



◀ Вениамин Семенович Титов, лаборант Томского технологического института – первый исследователь радиоактивности минеральных вод Белокурихи (Алтай).
Фото из архива музея ТПУ

Позднее изучением радиоактивности этого источника занимались многие ученые г. Томска, в том числе Д.В. Кузнецов, обстоятельные анализы которого по этой проблеме опубликованы в 1936 г. (Кузнецов, 1936). При этом обращалось внимание и на радиоэкологические эффекты радона. Так, профессор ТГУ В.П. Чехов (1936) публикует статью о влиянии лечебной воды курорта Белокурихи на развитие растений, отмечая как стимулирующее, так и угнетающее воздействие (Чехов, 1936).

Как пишет в своём исследовании М.С. Хвостова (2006), в журнале «Курортное дело» в 1926 г. была опубликована статья М.П. Орловой, сотрудника Томского государственного университета, также изучавшей радиоактивность природных объектов Сибири. В ней она подводит некоторые итоги исследований радиоактивности природных объектов Сибири и выделяет типы концентраций радиоактивных веществ: 1) коллоид, притягивающий радиоактивные элементы; 2) сами радиоактивные вещества, которые могут выпадать из растворов в виде гелей, концентрируясь таким образом в природных глинах; 3) изоморфные смеси, которые дает радий с нерадиоактивными осадками; 4) аккумуляция пористыми телами (каменный уголь); 5) отложения, образующиеся в процессе выветривания урановых и ториевых руд.

По радиоактивности сибирских грязей М.П. Орлова отмечает, во-первых, исследованную А.П. Соколовым (1905) читинскую глину, которая была ему прислана; во-вторых, исследования в лаборатории неорганической химии Томского государственного университета профессором П.П. Орловым и другими лицами радиоактивности различных грязей и отложений источников. М.П. Орлова приводит эти определения в виде таблицы. Наиболее радиоактивной оказалась грязь с железистого источника курорта «Молоковка», но запас ее незначителен. Также М.П. Орлова отмечает, что в Иркутском университете профессор С.А. Арцыбашев в 1924 г. провел исследование некоторых сибирских грязей на радиоактивность.

Зимой 1924 г. в лаборатории неорганической химии Томского государственного университета М.П. Орлова сама проводила исследования некоторых сибирских грязей на радиоактивность. В результате проделанных измерений она пришла к выводу, что грязи вообще мало радиоактивны. Наиболее радиоактивными оказались 2 вида грязи: с озера № 5 группы Балпаша, находящегося в 20 верстах от курорта «Боровое» и грязь с Бармашинского питьевого ключа (при впадении его в озеро Щучье, находящееся также в 15 верстах от курорта «Боровое»). Эти образцы, по предложению М.П. Орловой, были более подробно исследованы доктором Г.И. Крылевским для выяснения причины их радиоактивности.

Исследования М.П. Орловой указывают на особый интерес, который приобретает эта местность в связи с обнаружением здесь источников с повышенной радиоактивностью. П.П. Орлов и М.П. Орлова установили, что грязи озера № 5 группы Балпаша и Бармашинского питьевого ключа, по сравнению с наиболее радиоактивной грязью Фанго в Италии, являются почти равноценными ей в смысле величины активности, и могли бы быть использованы для лечебных целей, тем более, что в озере № 5 ее значительный запас.

М.П. Орлова (1926, с. 20) отмечает, что исследование радиоактивности сибирских грязей можно считать только что начавшимся, т. к. исследования, которые были произведены на тот момент, – *«капля в море по сравнению с громадной территорией Сибири, еще не изученной в этом плане и возможно таящей в своих недрах великие богатства – достояние будущего»*.

Историческим моментом в изучении явления радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири была встреча российских ученых с московским купцом П.П. Рябушинским. В личном архиве одного из основателей Томского политехнического университета – знаменитого ученого, писателя и путешественника академика Владимира Афанасьевича Обручева, хранятся интересные записки о его встрече с этим известным предпринимателем и спонсором науки. Встреча происходила у Рябушинского дома и носила неофициальный характер. Велись беседы с чаепитием.

Встреча происходила в четверг 14 ноября 1913 (1910) года на московской квартире Павла Павловича Рябушинского. На эту встречу были приглашены В.И. Вернадский, В.А. Обручев, В.Д. Соколов и другие известные ученые. Всего пришло 12 человек.

Рябушинский с интересом выслушал рассказы профессоров Вернадского, Шилова и других ученых о радиии, его значении для науки и человека и о будущем, которое его ожидает. Он, как коммерсант и деловой человек, весьма заинтересовался этим делом и задавал много вопросов. Прощаясь, сказал, что готов профинансировать поиски радия и радиоактивных элементов, но при соблюдении определенных условий теми, кто практически будет осуществлять эти поиски за счет его средств. Как деловой человек, он уже тогда думал, какие практические выгоды можно извлечь из разработки комплекса вопросов, связанных с поисками, добычей радия и применения его на практике.

После встречи П.П. Рябушинского с учеными были приняты меры по ускорению поисков радиоактивных элементов в России. За счет промышленников было организовано две комплексные экспедиции: в Среднюю Азию (в Фергану) и в Забайкалье.

Независимо от этих экспедиций, поисками радия занялись и практические геологи, работавшие в Сибири. После встречи у купца П.П. Рябушинского, в Москве Владимир Афанасьевич Обручев предпринял шаги по организации поисков радия в Сибири. Он направил через своего ученика, ставшего его преемником на кафедре в Томском технологическом институте, профессора П.П. Гудкова большую статью, которая вскоре была опубликована в томской газете «Сибирская жизнь» под названием «Ищите радий». В этой статье В.А. Обручев популярно изложил представления о радиии, какую службу он сослужит людям и призвал искать месторождения радия и радиоактивных элементов. Получив письмо своего наставника, Гудков собрал всех работавших под его началом геологов, а также студентов горного отделения, проходивших практику в Сибири, прочел им лекцию о радиии и радиоактив-

ных элементах и предложил попутно с исполнением основных работ по разведке месторождений руд заниматься еще и поисками радия. Однако результаты этих поисков были малоутешительны. Крупных месторождений тогда открыто не было.

Причиной этого было то, что никто практически ничего не знал о радиоактивности руд и еще не была разработана методика поисков этих руд.

О подробностях, как в эти годы сибиряки искали радий, рассказывал бывший студент горного отделения Томского технологического института, впоследствии знаменитый сибирский геолог профессор Николай Николаевич Урванцев.

Студент Урванцев под руководством профессора Гудкова работал в 1913–1917 гг. в Кузбассе на разведке месторождений железных руд. Для поиска радиоактивных руд приборов не существовало. Пользовались рекомендациями П.П. Гудкова. Небезынтересно, что ураноносность железных руд Кузнецкого Алатау была доказана только в пятидесятые годы (Т.М. Кайкова и др.).

Снаряженная на деньги П.П. Рябушинского специальная экспедиция занималась поисками радиоактивных элементов в Забайкалье летом и осенью 1914 года. Возглавил Забайкальский отдел Михаил Николаевич Соболев, экономист по образованию. Крупный ученый, он ряд лет проработал в Томском университете и в Томском технологическом институте. Он был в большой дружбе с профессором В.А. Обручевым, исследователем Забайкалья и Монголии Г.Н. Потаниным и многими другими учеными, занимавшимися исследованиями Сибири. Профессор М.Н. Соболев был опытным исследователем, хорошо знал местность и, возможно, именно поэтому ему, не специалисту в области геологии, и поручили возглавить Забайкальский отдел Московской экспедиции, как официально была названа тогда эта группа исследователей. Профессор вынужден был заключить с П.П. Рябушинским договор. В соответствии с ним, он не имел права во время работы собирать лично для себя коллекций, делать описания месторождений, передавать, кому бы то ни было любые сведения по работе экспедиции. Все, что касалось экспедиции и ее работы, являлось личной собственностью П.П. Рябушинского, и только он один мог распоряжаться всеми материалами работы.

В работе Забайкальской экспедиции приняли участие многие видные ученые в области петрографии, минералогии, геологии. В числе сотрудников экспедиции, по рекомендации В.А. Обручева, был студент горного отделения Томского технологического института Николай Караханов. В конце 1914 года Н.М. Соболев опубликовал краткое сообщение об итогах работы Забайкальской экспедиции. Оно хранилось в личном архиве А.А. Чернова в Институте геохимии им. Вернадского.

Весьма интересной для населения Томской губернии была статья Дмитрия Викторовича Алексеева в газете «Сибирская жизнь» от 9 декабря 1905 года, в которой автор, сотрудник кафедры химии Томского технологического института, рассказывал о свойствах радия и о его возможном значении для человека.

Д.В. Алексеев опубликовал еще ряд статей по влиянию радиоактивности на живые организмы. По данным И.Т. Лозовского, он уже в 1904 году занимался изучением радиоактивности и радиоактивных веществ. Из газетных сообщений известно о его публичной лекции в г. Томске (газета «Сибирская жизнь» 6 февраля 1904 г.).

К сожалению, его, а позднее и В.С. Титова, как неблагонадежных преподавателей, выслали из Томска, и далее вопросами радиоактивности они не занимались.

Первая мировая, затем гражданская война, начавшиеся вскоре после того, как томские технологи приступили к поискам радиоактивных элементов, значительно осложнили работу в этом направлении. Многие геологи и студенты были призваны в армию. Затем в Сибири наступил хаос. Замерзли лаборатории. Исследования надолго были прерваны.

Сложной была судьба этих исследователей. Так, геолог П.П. Гудков, возглавивший на недолгое время, по просьбе В.А. Обручева, работы в Сибири по поискам радия, был вынужден в 1919 году уехать из Томска во Владивосток, а два года спустя оттуда он уехал в США и там остался. В Америке он работал до самой кончины (1955 г.). П.П. Гудков скончался академиком, главным консультантом США и Мексики по нефти, членом многих научных обществ зарубежных стран. Он скончался крупнейшим геологом мира, знаменитым американским ученым, но всегда оставался при этом истинно русским человеком. Об этом весьма убедительно свидетельствуют его многочисленные письма из США, которые сохранились до наших дней.

Только неблагоприятные обстоятельства помешали томским политехникам в начале века успешно работать в области радия и радиоактивных элементов.

В этот период предвоенного и предреволюционного состояния научной общественностью практически незамеченной осталась командировка В.И. Вернадского в 1914 году в Томскую (командировочное удостоверение сохранилось) и Иркутскую губернии, а также поездка Марии Кюри-Склодовской в Красноярск.

Как отмечает А.А. Хахалкин (1991), В.И. Вернадский посетил в июле 1914 г. Сибирь. Он работал в Забайкалье. В своих воспоминаниях он пишет:

«... Весь план работы мы выполнили, но, признаюсь, было временами довольно трудно вести работу среди мобилизации и тревоги...».

Интерес к радиевым рудам в Сибири, по-видимому, был не случаен. А.А. Хахалкин (1991) высказывает мысль, что это связано с высокой ценой на радий в мире, а также то, что в 1913 году правительства Австро-Венгрии и Германии (главные поставщики сырья для получения радия) наложили запрет на вывоз радиоактивных руд из своих стран, объявив их государственной собственностью.

Из сообщений печати было известно, что районы Сибири весьма интересны для выявления руд, содержащих радий. Так, только в 1914 году в

журнале «Горные и золотопромышленные известия» было опубликовано свыше 30 материалов по данному вопросу (Хахалкин, 1991)².

Именно в последней работе сообщалось «... о выезде экспедиции во главе с Кюри на Байкал для разведки урановых руд ...».

Эта заметка используется В.А. Обручевым при составлении книги «Библиография Бурят-Монголии (1890–1936)», на которую ссылаются советские историографы науки при обсуждении вопроса о практически незамеченном в научном мире факте пребывания дважды лауреата Нобелевской премии, выдающегося исследователя радиоактивности и радиоактивных элементов Марии Кюри в Сибири (Старосельская-Никитина, 1963).

Как отмечает М.С. Хвостова (2006), большой объем исследований минеральных источников Забайкалья был проделан доктором И.А. Багашевым. Еще в 1905 г. он написал книгу, содержащую описание 165 минеральных источников Забайкалья и результаты 61 анализа этих источников (Багашев, 1905).

12 мая 1910 г. на соединенном заседании Физико-медицинского общества при Московском университете И.А. Багашев сделал доклад «Минеральные источники Забайкалья и задачи их изучения» (1910). Он развивал в этом докладе основные положения, изложенные ранее в его книге «Минеральные источники Забайкалья» (1905), и показал важность и необходимость дальнейшего изучения минеральных источников Забайкалья. По его мнению, геологические особенности Забайкалья обусловили радиоактивность минеральных источников этой области. Кроме того, он ссылался на проделанные работы профессора А.П. Соколова (1905) по определению высокой радиоактивности глины из этой части России и П.П. Орлова (1912), отметившего, что в Забайкалье должны находиться радиоактивные источники.

Физико-медицинское общество выделило 500 руб. на продолжение работ доктора И.А. Багашева по исследованию источников Забайкалья. О предварительных результатах произведенных исследований И.А. Багашев доложил обществу уже в октябре 1910 г. (Багашев, 1910). Он сообщил, что им были обследованы на радиоактивность минеральные источники шести районов Забайкалья. Радиоактивность вод двух последних районов с девятью казачьими поселками И.А. Багашев изучал в связи с тем, что в этих районах были распространены заболевания, такие как эндемический зоб и остеоартрит, связанные, по его мнению, с питьевой водой. Всего же им было исследовано на радиоактивность 60 источников Забайкалья, было произведено 112 отдельных определений радиоактивности. В результате проделанной работы И.А. Багашев установил, что обследованные им источники обладают довольно большой радиоактивностью, обусловленной, по видимому, наличием эманации радия в воде. Одновременно им было уста-

² Борейша В.М. О необходимости широкого общественного почину в деле поисков и исследования радиоактивных руд России. № 7, 1914. С. 135–144; Радий в Сибири. № 2, 1914. С. 36; Урановая руда на Байкале. № 12, 1914. С. 257.

новлено, что заболевания населения казачьих поселков зависят от высокой (от 2,25 до 10,22 ед. Махе) радиоактивности питьевой воды (Багашев, 1911).

Радиоактивность некоторых источников Сибири попутно с исследованием рудообразования месторождений золота определял в 1910 г. геолог-минералог В.К. Котульский, производивший в это время исследования в Баргузинском округе по заданию Геологического комитета. Им были исследованы на радиоактивность: Туркинские горячие серные воды, Гаргинский серный горячий ключ, Сеюйские серные воды, горячий ключ Кучихыр, Умхейские горячие воды, горячий ключ Мегдылкон, Монгойские горячие ключи, теплые ключи на берегу озера Иркано, холодный ключ на левом берегу Верхней Ангары и горячий ключ на правом берегу р. Джелинды (Котульский, 1912). Кроме того, В.К. Котульский измерил активность воздуха пещеры, расположенной в известняках пади Пещерной. Радиоактивность большинства исследованных им источников была невелика, за исключением холодного Верхне-Ангарского ключа, радиоактивность которого оказалась самой высокой в мире (10776 ед. Махе). Однако результаты, полученные В.К. Котульским, вызвали сомнение, так как при втором измерении он получил цифру 8568, а при третьем – 4968 ед. Махе. Столь высокая радиоактивность источников не подтвердилась исследованиями Е.С. Бурксера (1915).

Л.Н. Богоявленский (1925, 1926) также много сделал для определения радиоактивности в природных объектах Сибири. В 1920 г. Сибирский отдел здравоохранения обратился в Геологический комитет с просьбой направить Л.Н. Богоявленского для определения радиоактивности горячих источников у села Новая Белокуриха Алтайской губернии. Л.Н. Богоявленский (1926) подтвердил вывод В.С. Титова о том, что радиоактивность источников обусловлена эманацией радия. К сожалению, в своей работе этот исследователь не удосужился упомянуть об исследованиях радиоактивности курорта Белокуриха томским исследователем В.С. Титовым в 1905–1909 годах, опубликованных в 1913 г. (Титов, 1913).

В Белокурихе Л.Н. Богоявленский должен был помочь найти новые источники минеральной воды. Геологическая карта этого района еще не была составлена, поэтому Л.Н. Богоявленский разработал свою систему поиска. По его мнению, выходы горячей радиоактивной воды должны быть связаны с вероятно существующей системой трещин, по которым вода поступает на поверхность, создавая повышенную радиоактивность. Л.Н. Богоявленский изготовил простейший электроскоп, измерил радиоактивность воздуха непосредственно у источников и в нескольких точках на территории курорта. Значения повышенной активности нанес на план местности и по этим точкам попытался определить систему сбросов и трещин. По его указанию в зоне сбросов и трещин были пробурены скважины, которые дали приток радиоактивной воды. Свои измерения по аналогии с геодезической и геологической съемкой он назвал радиометрической съемкой (Богоявленский, 1925). Этот термин вскоре был принят и другими исследователями (Хвостова, 2006). На статьи Богоявленского ссылались в советской и иностранной

научной литературе, а предложенный им метод сразу стал одним из направлений геофизики-радиометрии.

Отчет по проведенным исследованиям Л.Н. Богоявленский переслал в Геолком, который был рассмотрен на очередном заседании в декабре 1920 г. и получил высокую оценку. Сам же Л.Н. Богоявленский сразу понял особую и широкую перспективу подобного измерения естественной радиоактивности для поисков природных вод, а может быть, и полезных ископаемых.

В течение ряда лет радиометрическая съемка использовалась для разведки полезных ископаемых только с большим содержанием радиоактивных элементов, таких как радиоактивные воды и руды. Особое значение имели разведочные работы в Тюя-Муяне, на единственном в то время в нашей стране руднике, где проводилась промышленная добыча радиоактивных руд. Подготовка экспедиции в Тюя-Муюн заняла много времени. Но участвовать в экспедиции Л.Н. Богоявленскому не пришлось. Радиометрическую съемку сделал профессор Г.О. Ерчиковский.

Инженером-технологом Э.Э. Карстенсом (1908, 1910), работавшим в химической лаборатории Кавказских Минеральных Вод (КМВ), в 1907 г. были начаты исследования минеральных источников района КМВ на радиоактивность. 2 декабря 1908 г. на заседании Русского бальнеологического общества в Пятигорске он доложил о результатах. Им была определена радиоактивность 26 минеральных источников и составлена таблица активностей минеральных источников по группам. Были изучены: Пятигорские, Ессентукские, Железноводские, Кисловодские воды. Его исследования отличались от других тем, что измерение радиоактивности источников он проводил в полевых условиях, а не в лаборатории по истечению времени.

В 1910 г. под руководством Е.С. Бурксера была создана Одесская радиологическая лаборатория, целью которой являлось исследование атмосферы, воды, целебных грязей, минералов и руды Украины, Крыма и Кавказа на радиоактивность. Известна работа Е.С. Бурксера по радиоактивности углей в Кузбассе. Это был один из первых научных радиологических центров, оказавших влияние на развитие радиационных исследований в других регионах России.



◀ Л.Н. Богоявленский – исследователь радиоактивности вод.
Ввел понятие «радиометрическая съемка»

«Труды химической и радиологической лаборатории», выпускаемые Е.С. Бурксером с 1911 г., были одним из первых в России печатным систематическим изданием по изучению радиоактивности и их носителей – радиоактивных элементов.

Радиоактивность некоторых природных объектов Крыма и Кавказа изучал выпускник Московского университета, химик-радиолог В.И. Спицын. В основном это исследования грязей, минеральных источников и пород, в частности в Кубанской области в местечке Алексеевский Горячий ключ в период с 1914–1921 гг.

Первая информация о наличии месторождений радиоактивных минералов в России принадлежит И.А. Антипову, которому в 1899 году через химика Геолкома, профессора Б.Г. Карпова были переданы образцы с медного месторождения Тюя-Муюн, отрабатываемого китайцами ещё в древности. В них И.А. Антипов обнаружил урановый минерал – хальколит (медный уранит). Об этом он сделал сообщение на Минералогическом обществе в 1900 году. Он отмечал, что урановые минералы в Российском государстве редкость, а исследованный им минерал является богатой урановой рудой. В 1904 году инженер Х.И. Автунович начал его добычу на личные деньги (Погодин и др., 1977).

Это были образцы с первого уранового месторождения Российского государства – знаменитого Тюя-Муюна, давшего в 1922 году первый российский радий (Погодин и др. «Как добыли советский радий», 1977), на изучении и освоении которого воспиталась большая плеяда специалистов в области урановой геологии, геохимии и химической технологии: А.Е. Ферсман, Д.И. Щербаков, В.Г. Хлопин, Г.О. Ерчиковский, Е.А. Ненадкевич, И.Д. Курбатов, С.П. Александров, И.Я. Башилов, А.А. Байков, А.П. Герасимов, Я.В. Самойлов, В.И. Спицын, А.С. Уклонский, А.А. Чернов и др.

Открытие радиоактивности привлекло внимание не только химиков и физиков, но и геологов, и прежде всего в Европе, обративших внимание, что с использованием этого явления можно определить возраст планеты и причину её тепла (Р. Стретт (Рэлей), Дж. Джоли, Б. Болтвуд и др.).

26 октября 1904 года, открывая заседание Русского минералогического общества, академик А.П. Карпинский отметил, что радиоактивные вещества, открытые в минералах урана, представляют интерес как объект исследования, которым занимается общество (Ильина, 1973).

Геологи России еще не были подготовлены к пониманию величайшего открытия А. Беккереля, хотя в 1907 г., по представлению А.П. Карпинского, Ф.Н. Чернышева и В.И. Вернадского, Российской академией наук было принято решение начать систематическое изучение на территории России радиоактивных минералов, и даже была выделена сумма в 10 000 рублей.

Потребовалось время и была необходима гениальная интуиция В.И. Вернадского, присутствующего на докладе Дж. Джоли в 1908 году на съезде Британской ассоциации содействия развитию науки (Дублин, 1908). Вот как вспоминает об этом событии сам В.И. Вернадский на общем собра-

нии 17-й сессии Международного геологического конгресса (Москва, 1937): *«Я думаю, что немногие здесь присутствующие были на съезде в Дублине в 1908 году и имели счастье слушать доклад Дžoли и с ним беседовать. Мне Дžoли тогда открыл глаза, и в 1910 г. я выступил в заседании Академии наук с речью “Задачи дня в области радия”...».*

Этот программный доклад определил направление деятельности его организационного и научного потенциала на многие годы творческой жизни учёного. Он стал лидером российской науки в области изучения природной радиоактивности и её носителей – радиоактивных элементов.

По-видимому, этот год следует считать началом зарождения науки о радиоактивных элементах в России.

В 1909–1910 гг. Академией наук, совместно с Минералогическим обществом, был командирован для изучения месторождений радиоактивных минералов в Фергану сотрудник В.И. Вернадского К.А. Ненадкевич, им был собран и привезен большой материал.

Он организует систематический выпуск книги «Труды Радиевой экспедиции Академии наук», в которых печатаются его программные статьи и исследования других ученых, в том числе публикуется работа П.П. Орлова (1915) в области радиоактивности.

Летом 1911 г. Академией наук были организованы первые исследования радиоактивных минералов в Забайкалье, Закавказье, Фергане, на Урале, в которых приняли участие В.И. Вернадский, Я.В. Самойлов, К.А. Ненадкевич, Г.И. Касперович, Е.Д. Ревуцкая, В.И. Крыжановский, А.Е. Ферсман и др. Эти исследования длились 3 года, отчеты о проделанной работе опубликованы в книге «Труды Геологического и Минералогического музея АН».

В 1911–1912 гг. в Санкт-Петербурге под руководством В.И. Вернадского была организована Минералогическая лаборатория при Геологическом и Минералогическом музее Академии наук. В Минералогической лаборатории изучались радиоактивные минералы. На базе лаборатории в 1922 г. создан Радиевый институт, роль которого в становлении и развитии учения о радиоактивности в России трудно переоценить.

Изучив ссылки на месторождения радиоактивных минералов в Российской империи, В.И. Вернадский (1912) пришел к выводу о малой изученности страны в этом отношении.

В 1914–1916 гг. были осуществлены экспедиции на Урал, Кавказ, в Среднюю Азию, Сибирь, Забайкалье и Южное Прибайкалье. В экспедициях участвовали: В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, В.И. Крыжановский, Е.Д. Ревуцкая, Д.И. Мушкетов, Д.В. Наливкин, Л.С. Коловрат-Червинский, К.А. Ненадкевич, В.А. Зильберминц и др. Богатейшие материалы, собранные участниками экспедиций, прерванных в связи с Первой мировой войной, были перевезены в Геологический комитет и Минералогическую лабораторию для последующих исследований. В.И. Вернадский организовал издание книги «Труды Радиевой комиссии», в которой помещались отчеты о работе экспедиций (всего в свет вышло 10 номеров).

В 1915 г. была создана Комиссия по изучению естественных производительных сил России (КЕПС) под руководством В.И. Вернадского. После 1917 г. КЕПС развернула большую экспедиционную и научно-исследовательскую работу по изучению полезных ископаемых страны, географическому описанию, составлению почвенной карты и по поискам месторождений радиоактивных минералов и руд.

По мере того, как накапливались данные о содержании радиоактивных веществ в земной коре, минеральных водах, глинах, почвах и об ионизации воздуха, появилось понятие о естественном радиационном фоне. Основоположителем учения о естественном радиационном фоне является В.И. Вернадский (1926, 1965), им были сформулированы фундаментальные идеи о роли радиогенного тепла в эволюции Земли, закономерностях рассеивания и аккумуляции естественных радионуклидов, очерчены основные контуры исследования естественного радиационного фона как самостоятельной научной проблемы.

До 40-х гг. изучение естественной радиоактивности природных объектов проводилось эпизодически, исследователи не располагали достаточно точными методиками определения радиоактивных веществ. К работам в этот период относятся также исследования В. Оболенского (1919), В.И. Баранова (1926, 1929), Е.Г. Грачевой (1928, 1938), А.А. Ломакина (1927), Е.С. Меркуловой (1937) по радиоактивности атмосферы и атмосферных осадков. Изучением радиоактивности минеральных источников занимались: В.И. Баранов, А.Н. Огильви (1916), И.Е. Старик (1936) и др.

Основатель биогеохимии В.И. Вернадский (1926, 1965) показал, что существует зависимость биохимических процессов в организмах и развития жизни на Земле от химического элементарного состава земной коры, включая явление радиоактивности. Для изучения химического состава живого вещества создаётся отдельный отдел при КЕПС, который затем преобразуется в специальную биогеохимическую лабораторию (Биогел), работу которой возглавлял В.И. Вернадский, а его главным помощником становится А.П. Виноградов, с которым в дальнейшем связан новый этап развития геохимии. Исследования в этом направлении вели А.Е. Ферсман, А.П. Виноградов и др., которые установили, что большое влияние на распределение и миграцию урана в биосфере оказывает химический состав почвообразующих пород, природных вод и особенности процессов почвообразования в различных биоклиматических зонах.

В СССР изучением содержания урана и радия в почвах занимались В.И. Баранов и С.Г. Цейтлин (1941).

В 1932 году В.И. Вернадский делает доклад в Германии и Бунзеневском обществе, в котором поднимаем вопрос о необходимости составления радиоактивной карты биосферы на основе количественного изучения рассеянных радиоактивных атомов (U, Th, Pa, Ra, Rb и т. д.) в количественном их распределении, нанесенном на детальную геологическую и минералогическую карту, т. е. впервые ставится вопрос о составлении радиогеохимической карты России. Идея создания этой карты была реализована значитель-

но более позже, почти через 40 лет (Смыслов, «Радиогеохимические исследования ...», 1974 и др.).

Через 24 года после своего первого выступления на общем собрании Российской академии наук В.И. Вернадский, выступая с докладом в отделении математических и естественных наук «О некоторых очередных проблемах радиогеологии» (Известия Академии наук СССР, 1935, № 1), подвел итог исследованиям в области изучения радиоактивности и радиоактивных элементов применительно к геологическим наукам. *«Сейчас можно и нужно говорить о новой создающейся науке – о радиогеологии – науке о радиоактивных свойствах нашей планеты... Она не только имеет для нас глубочайшее значение, так как связывает с новой физикой и с новой химией, в конкретной земной обстановке, науки о жизни и о нас самих, но и потому, что она дает в руки человека новые пути и новые формы овладения природой, новую силу»* (Вернадский, 1935, с. 2).

В этой же работе он говорит, что подготовительная работа по созданию этой новой науки закончена.

В своем докладе «О значении радиогеологии для современной геологии» на Международном геологическом конкурсе в Москве (1937) он делает вывод об особенностях геохимии радиоактивных элементов, что они являются рассеянными и «всюдными». *«Все земное вещество без исключения (горные породы, минералы, воды, газы, живые организмы) проникнуто атомами радиоактивных элементов, все содержит – соответственные радиоактивному распаду их количества...»*, – пишет В.И. Вернадский (Вернадский, 1939, с. 215–230). Ссылаясь на В.Г. Хлопина, естествоиспытатель приводит среднее содержание радиоактивных элементов в планете и выделяемом ими тепле (табл. 1.1).

Обращает на себя внимание величина Th/U отношения, составляющая, согласно этим данным, 3,3. Это находится в соответствии с постоянством этой величины для магматических горных пород.

В шестом разделе «Очерков геохимии» (третье русское издание, 1934) В.И. Вернадский делает обобщение по основным вопросам геохимии радиоактивных элементов. Отмеченные ими геохимические особенности урана и тория находят полное подтверждение в последующих работах всех специалистов, работающих в этом направлении.

Таблица 1.1

*Содержание радиоактивных элементов в планете Земля
и выделяемого ими тепла*

Элемент	Количество элемента в граммах	Количество тепла, Гкал/час
Уран	$28,08 \times 10^{20}$	$22,15 \times 10^{16}$
Торий	$92,11 \times 10^{20}$	$20,27 \times 10^{16}$
Калий	$8,81 \times 10^{21}$	$8,48 \times 10^{15}$
Рубидий	$2,99 \times 10^{22}$	$1,99 \times 10^{14}$
Самарий	$2,62 \times 10^{23}$	$6,17 \times 10^{15}$

Прежде всего, это общие и отличительные особенности геохимии урана и тория в магматическом, гидротермальном и эндогенном процессах, обусловленной разными валентностями нахождения урана (+4, +6) и тория (только +4); «всюдность» их присутствия; постоянство величин Th:U отношения в продуктах магматических процессов; существование радиоактивного равновесия между Ra и U, принимаемом за $3,7 \cdot 10^{-7}$, Ra на 1 г U.

В соответствии с этим он выделяет три типа месторождений урана и тория:

- 1) минералы пегматитовых жил кислых пород;
- 2) минералы, осажденные в минеральных жилах из гидротермальных водных растворов при сравнительно высокой температуре и давлении;
- 3) минералы, образованные в биосфере или в стратосфере из урансодержащих растворов при невысокой температуре.

В заключение этого раздела он пишет: *«Надо найти и познать радиогеохимию планеты, часть новой области геологии – радиогеологии»* (Вернадский, 1934).

Обращает на себя внимание огромное количество ссылок на первоисточники в этой работе... Их более 1 000. К великой чести В.И. Вернадского надо признать, что он был в курсе всех наиболее важных событий и публикаций в этой области, которые были на тот момент времени (табл. 1.2), чего не скажешь о зарубежных авторах, если, например, судить по книге «Ядерная геология», написанной 24 ведущими учёными западных стран, изданной Геологической службой США и переведённой на русский язык в 1957 году. В этой весьма интересной и полезной книге нет и ссылки на В.И. Вернадского, хотя есть ссылки на некоторые работы российских учёных.

Этот этап становления учения о геохимии радиоактивных элементов можно назвать радиевым. В первую очередь изучалось именно его содержание в природных объектах и, соответственно, его материнский изотоп – уран. Исследования велись с использованием электроскопов с предварительной радиохимической подготовкой, стали появляться методы альфардиографии с использованием ядерных фотоэмульсий (Л.В. Мысовский, И. Кюри и др.).

Для интенсификации работ по радию в 1918 году в Петрограде было создано Радиевое отделение, работой которого руководил Л.С. Коловрат-Червинский и одновременно создается Радиевая ассоциация, предтеча будущего Радиевого института. После многочисленных преобразований и объединений в 1922 году утверждён Радиевый институт РАН, который возглавил В.И. Вернадский.

В отличие от других Радиевых институтов и лабораторий мира (Париж, Вена, Манчестер и др.) в российском его аналоге существовал геохимический отдел, необходимость которого была обусловлена тем, что надо было найти в России источники радиевых и мезоториевых руд.

Геохимия радиоактивных элементов

Этот институт дал плеяду блестящих исследователей в области разработки и методов анализа радиоактивных элементов (Л.В. Мысовский, И.Е. Старик, Л.Я. Атрашенок и др.), методов опробования горных пород (И.Е. Старик и др.), геохимические исследования горных пород (Л.В. Камлев, А.Я. Крылов и др.), почв (В.И. Баранов), нефтесодержащих и морских вод (В.И. Баранов, В.Г. Хлопин и др.), разработки методов определения абсолютного возраста (Э.К. Герлинг и др.).

Таблица 1.2

Хронология наиболее важных событий, способствующих становлению и развитию учения о геохимии радиоактивных элементов

Год	Событие	Автор
1789	Открытие урана как химического элемента	М.Г. Клапрот
1828	Открытие тория как химического элемента	И.Я. Берцелиус
1896	Открытие явления засвечивания фотопластинки солями урана невидимыми лучами (лучи Беккереля), позднее названное Марией Кюри радиоактивностью	А. Беккерель
1898	Открытие радиоактивности у тория	Независимо друг от друга: Г. Шмидт (Германия); М. Кюри (Франция)
1898	Открытие нового радиоактивного элемента – полония (Po) из урановой руды. Впервые употреблен термин «радиоактивность»	М. и П. Кюри
1898	Открытие нового радиоактивного элемента радия (Ra) из урановых руд	М. и П. Кюри
1899	Открытие неоднородности излучения урана, альфа- и бета-радиоактивность	Э. Резерфорд
1899	Открытие газообразных радиоактивных элементов, без их идентификации	Р. Оуэнс
1900	Открытие изотопа UX	Независимо друг от друга: В. Крукс; А. Беккерель
1900	Открыт новый радиоактивный элемент актиний (Ac)	А. Дебьерн
1900	Открытие торона (Tn) и его свойств	Э. Резерфорд
1902	Предложена теория распада. Высказана идея, что радиоактивность является эндотермической реакцией	Э. Резерфорд и Ф. Содди
1900	Расчёт тепла выделяемого U, Th, Ra	Э. Резерфорд и Мак-Кланг
1902	Обнаружение радиоактивности воздуха	Эльстер и Гейтель
1903	Открытие эманации радона (Rn)	П. Кюри и Ж. Данн
1903	Обнаружение выделения тепла солями радия	П. Кюри и А. Лаборд

Год	Событие	Автор
1903	Установление факта, что He является продуктом распада Ra	В. Рамзай и Ф. Содди
1904	Установление факта, что соотношение Ra и U постоянно	Г. Мак-Кой
1906	Доказано постоянство отношения U/Ra и U/Th в земных телах	Э. Резерфорд и Б. Болтвуд
1905	Открытие радиотория	О. Ган
1905	Подтверждение факта постоянства Ra:U-отношения и предположение, что Pb может быть одним из продуктов радиоактивного распада	Б. Болтвуд
1905	Открытие радиоактивности рубидия (Rb)	Д. Дж. Томсон
1906	Статья о радиоактивной теплоте Земли	Джон Джоли
1906	Первые количественные определения содержания Ra в породах и минералах, расчёт выделяемого тепла	Р. Стретт (лорд Рэлей)
1906	Первая попытка расчёта абсолютного возраста по отношению He к U	Э. Резерфорд
1906	Исследование содержания радия в метеоритах	Р. Стретт (лорд Рэлей)
1907	Открытие нового радиоактивного элемента иония (Jo)	Б. Болтвуд
1907	Открытие радиоактивности калия (K)	Н. Кэмпбелл
1907	Установлено влияние радиоактивности на геологические процессы	одновременно Джон Джоли и Мюгге
1908	Установлено, что ядро плехроичных двориков радиоактивно. Определено содержание Ra в морской воде	Дж. Джоли
1909	Подтверждение, что только Rb является конечным продуктом урановой серии. Предложено уравнение радиоактивного распада	Дж. Грей Бэтман
1910	Публикации работы В.И. Вернадского	Э. Ферми
1910	Книга «О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи» и её публикация	Э. Ферми
1911	Издается монография «Химия радиоэлементов»	Ф. Содди
1912	Подготовлена монография «Радиоактивные вещества и их излучение», в которой впервые вводится термин «ядро»	Э. Розерфорд
1913	Вводится понятие «изотопы»	Ф. Содди
1914	Доказано, что гамма-излучение имеет электромагнитную природу и от рентгеновских лучей отличается меньшей длиной	Э. Резерфорд и Е. Андраде
1923	В США в составе Национального исследовательского совета создана комиссия по измерению геологического возраста радиоактивными методами и комиссия по физике Земли	Э. Резерфорд и Е. Андраде
1925	Доказано, что испускание альфа- и бета-частиц сопровождается гамма-излучением	Л. Мейтнер
1924	Выход книги В.И. Вернадского «Очерки геохимии» в Париже на французском языке	Л. Мейтнер

Год	Событие	Автор
1932	Публикация доклада В.И. Вернадского на заседании Бунзен-овского общества в Германии «Радиоактивность и новые проблемы геологии». Публикация на русском языке в сб. «Основные идеи геохимии» в 1935 г. В.И. Вернадский ставит проблему по созданию радиоактивной карты биосферы на основе количественной оценки U, Th, K, Ra в природных объектах	Э. Ферми
1932	Предложен метод использования толстослойных фото-эмульсий для альфа-частиц	Л.В. Мысовский
1934	Открытие изотопа Н-трития	М. Олифант; П. Гартек; Э. Резенфорд
1934	Первый синтез трансуранового элемента с $Z = 93$ (нептуний). Выступление В.И. Вернадского на общем собрании Российской академии наук с докладом «Задачи дня в области радия»	Э. Ферми
1934	Получение искусственных изотопов	Э. Ферми
1934	Открытие радиоактивности самария (Sm)	М. Кюри и Ф. Джолио
1935	Установлено, что радиоактивность К обусловлена изотопом K^{40}	Г. Хевеши
1937	Доклад В.И. Вернадского на общем собрании Международного геологического конгресса в Москве «Значение радио-геологии для современной геологии»	Л.В. Мысовский
Де-кабрь 1938	Открытие процесса деления урана	О. Ган и Ф. Штрассман
1939	Подтверждение предположения о делении урана под действием нейтронов	О. Фриш и Л. Мейтнер
1939	Разработана теория деления ядер	Независимо: Н. Бор; Я.И. Френкель
1939	Открытие третьего природного изотопа урана (U^{235})	А. Нир
1940	Открытие спонтанного деления урана	К.А. Петржак и Г.Н. Флеров
1940	Впервые осуществлено разделение изотопов U^{238} и U^{235}	А. Нир
1940	Опубликованы выводы о возможности цепной ядерной реакции и её взрывном бесконечном характере	Я.Б. Зельдович и Ю.Б. Харитон

На этом этапе интенсивно изучались радиевые воды. В 20-х годах в СССР во многие перспективные в отношении радиоактивных минералов районы были направлены экспедиции и геологические партии для разведки и изучения радиоактивных руд и редких газов. Особенно тщательно исследовались условия выхода гелия и других газов, являющихся продуктами распада радиоактивных элементов. В конце лета 1926 г. один из участников такой экспедиции – А.А. Черепенников, проводивший поиски редких газов на Севере, заметил, что из заброшенной буровой скважины № 1 бывших нефтяных промыслов на р. Ухте вместе с горючими газами изливалась вода,

образовывавшая красноватый осадок (Черепенников, 1928). Им было отобрано несколько проб газа и воды. Первые радиологические исследования этих проб проводили представитель Радиологического отдела Института прикладной геофизики А.А. Ломакин и Радиологической лаборатории Главной палаты мер и весов Л.Н. Богоявленский. Анализ первой же пробы воды, сделанный Л.Н. Богоявленским в апреле 1927 г. в Ленинграде, вызвал сенсацию. В ухтинской воде радия оказалось значительно больше, чем в водах знаменитой гейдельбергской скважины, и, примерно, в 5 раз больше, чем в рассолах Иоахимовсталь. Как только стали известны эти результаты, на Ухту срочно выехали радиологи, геологи и другие специалисты. В этом районе была организована радиометрическая съемка довольно обширной территории, обследованы на радиоактивность все естественные водные источники – реки, озера, нефтяные пластовые и другие глубинные воды, а также природные газы. Все стремились как можно скорее определить границы водоносного пласта и выяснить запасы радиеносной воды. Но прежде чем можно было хотя бы ориентировочно подсчитать запасы воды и решить вопрос о добыче радия, необходимо было узнать происхождение высокой радиоактивности пластовых вод, механизм и источник их обогащения радием. По поводу источника обогащения вод радием высказывались самые различные гипотезы. Тщательные исследования этого явления позволили получить ясный ответ только через несколько лет. Сначала Л.Н. Богоявленский и А.А. Ломакин, как и немецкий геолог В. Саламон, решили, что причиной высокой радиоактивности пластовых вод являются неизвестные богатые радиоактивные руды, залегающие ниже нефтеносных горизонтов. Но, согласно установленному геологическому строению района, не было никаких оснований предполагать существование неизвестных радиоактивных руд или других концентрированных скоплений радиоактивных веществ. Ни сами нефтеносные пески, ни подстилающие горизонты и окружающие горные породы не содержали радий выше обычных средних значений. Л.Н. Богоявленский пересмотрел свои взгляды и выдвинул другую версию об обогащении вод радием. Он предположил, что сначала происходит выщелачивание радия сульфатными пластовыми водами из первичных урановых и ториевых руд кристаллического фундамента. На следующем этапе, во время бактериальных процессов, как считал Л.Н. Богоявленский, радий восстанавливается и происходит перевод его солей в раствор и воду. По предположениям Б.А. Никитина и Л.В. Комлева (1930), радий первоначально должен был концентрироваться в нефти в процессе ее образования из живых организмов. Эта гипотеза не подтвердилась. Наиболее точное объяснение высокой радиоактивности нефтяных пластовых вод было дано В.И. Барановым, руководившим в то время радиологической лабораторией Московского университета (Баранов, Курбатов, 1933). Результаты его исследований показали, что соотношение урана к торию в пробах ухтинской воды такое же, как у большинства горных пород, не содержащих повышенных концентраций радиоактивных элементов. В связи с этим В.И. Баранов предположил,

что радиоактивные элементы попали в глубинные воды из обычных пород в результате сложных и неизвестных тогда геохимических процессов.

В статье «Ухтинское месторождение радия» (1928) Л.Н. Богоявленский сообщил, что со временем содержание радия в воде увеличивается. Уже через год радия в пластовой воде было $7,4 \times 10^{-9}$ г/л, а наибольшее значение, по определению Главной палаты мер и весов, составляло $7,6 \times 10^{-9}$ г радия на литр воды. Из ухтинской воды была начата промышленная добыча радия. На месте вода обрабатывалась серной кислотой. Полученные водные концентраты доставлялись в Ленинград в Радиевый институт, и там по технологии, разработанной В.Г. Хлопиным, производилось извлечение радия.

После открытия радия в нефтяных пластовых водах Ухты вопрос о происхождении радия в погребенных водах привлек внимание ученых и практиков. Сначала Радиевым институтом, а потом Институтом геохимии и аналитической химии АН СССР стали проводить количественные измерения содержания радия, урана, тория и других радиоактивных элементов не только в нефтяных пластовых водах, но в других природных водах.

Сообщение о совершенно исключительном количестве радия в пластовых водах Новогрозненского района, обнаруженном работниками нефтепромышленной лаборатории В.С. Тверцыным и В.Б. Милиным, появилось в конце 1929 г. в журнале «Нефтяное хозяйство». Сразу же в Грозный направились представители Радиевого института – Б.А. Никитин и Л.В. Комлев. На средства Союзнефти в течение последующих трех-четырёх лет пластовые воды нефтепромыслов Грозного и Баку были обследованы на радиоактивность. Были открыты радиеносные воды в Баку, на Челекене и в Средней Азии. Результаты исследований радиоактивности нефтяных пластовых вод во многих районах СССР, проведенных Радиевым институтом, были опубликованы в трудах института, докладах Академии наук СССР и Французской академии наук.

Открытие радия в нефтяных пластовых водах, по мнению В.И. Вернадского, заставило в сильной степени углублять и менять представление об его истории. Радий в пластовых водах сконцентрирован в новой интересной и важной форме, требующей немедленного и длительного разрешения (Вернадский, Хлопин, 1932). Изучение радиоактивности нефтяных пластовых вод показало весьма разнообразную форму концентрации радия, на которую большое влияние оказывает химический состав самих вод и окружающих горных пород. Происходящие химические процессы оказались гораздо сложнее, чем это представлял Л.Н. Богоявленский. Работами, главным образом, Государственного радиевого института, разных учреждений бывшего Геологического комитета и Академии наук СССР, установлено нахождение богатых радием и иногда мезоторием подземных вод на глубинах в сотни метров от земной поверхности в ряде нефтеносных районов: на Ухте, Чусовских городках, Эмбе, Грозненском районе, Дагестане, Апшеронском полуострове (Баку), Челекене, Нефтедаге и Фергане. На всем ог-

ромном протяжении от бассейна Печоры до Предкавказья, Закавказья, берегов Каспийского моря и Ферганы во всех изученных нефтеносных бассейнах Союза встречается одно и то же новое явление – обогащение радием глубоких солевых и рассольных, холодных (Ухта) и горячих (Грозный) подземных вод нефтеносных районов.

В.И. Вернадский (1932), оценивая работы русских ученых в этой области, говорит о том, что в последние годы вскрылись явления огромного, еще не вполне осознанного значения в истории радия. Получается совершенно новая картина его распределения в земной коре, открывается его неожиданная концентрация в пластовых водах и, может быть, в водах подземных водоемов. В то же время он подчеркивает, что обнаруживается огромный новый источник добычи радия. Новое явление, по его мнению, заключается в том, что в стратифере вскрывается неожиданная, богатая радием область вод, отсутствующих в биосфере (все наземные воды), и в более глубоких слоях земной коры (воды вулканов и минеральные источники).

В результате изучения радиоактивности и химического состава нефтяных пластовых вод, проведенного в нашей стране в 1929–1932 гг., было установлено, что радиоактивные нефтяные пластовые воды – явление, весьма распространенное на нашей планете, а не уникальное, как думали раньше. Кроме того, процесс обогащения радием нефтяных пластовых вод начали рассматривать самостоятельно, не связывая его с формированием нефти. В дальнейшем изучением этого явления занимался В.А. Сулин (1935). Сущность формирования глубинных нефтяных пластовых вод, по В.А. Сулину, соответствует процессам опреснения, преобладающим в формировании вод суши, и концентрации солей в водах морей и океанов. В 40-х годах в Радиевом институте исследования радиоактивности пластовых вод проводились под руководством И.Е. Старика, который также занимался изучением механизма обогащения пластовых вод радием.

В 30-х годах в Радиевом институте под руководством В.И. Вернадского начали изучать содержания урана в природных водах суши с целью нахождения урановых месторождений (Радиевый институт..., 1972).

В.И. Вернадский (1930) впервые отмечает, что установление существования вод, несущих радий, заставляет обратить внимание на другое грандиозное и важное явление в истории природных вод и радиоактивных элементов, получающее в то время новое освещение. Это явление – радиоактивность морской воды.

Первые советские исследования на радиоактивность морских осадков в 1944 г. были выполнены К.Г. Кунашевой. В образцах донных отложений, поднятых со дна Баренцева моря, она определила несколько повышенное содержание радия и тория (Кунашева, 1944).

С момента открытия деления ядер изотопа U^{235} человечество находится на грани открытия уникального источника энергии – энергии деления ядра атома, когда при распаде 1 ядра U^{235} выделяется 212 МэВ энергии, а реакция является цепной и самоподдерживающейся.

К сожалению, человеческий разум смог увидеть использование этой энергии только в военных целях. Все технически развитые страны (Германия, Англия, США и Россия) занялись разработкой ядерных программ, предусматриваемых создание ядерного оружия. Исследования этого времени почти все становятся закрытыми.

В российском варианте освещения этого этапа отсутствует объективная оценка роли В.И. Вернадского и его коллег-геохимиков. Считается, что у истоков ядерной программы СССР был И.В. Курчатов. Но это совсем не так. Опубликованные дневники В.И. Вернадского³ позволяют воссоздать тот исторический период времени.

«26.05.40 г. ... Уже в Узком получил из Вашингтона вырезку из New York Times от 5 мая ... о новой атомной энергии урана-235. ... Никогда не думал, что доживу до реальной постановки (вопроса) об использовании внутриатомной энергии.

16.06.40 г. ... В Президиуме вчера прошёл вопрос об уране. Я сделал доклад ..., но результат достигнут. Огромное большинство не понимает исторического значения момента. Надо направить записку в правительство.

22.07.40 г. Образована комиссия по урану при Академии наук.

30.07.40 г. Окончательно образована Комиссия ...: меня (зам. председателя), Хлопина (председателя), Иоффе (зам. председателя). Члены: Ферсман, Вавилов, Лазарев, Фрумкин, Мандельштам, Капица, Кржижжановский, Курчатов, Щербаков, Харитон, Виноградов.

1.06.41 г. ... Но у нас идут споры – физик направляет внимание на теорию ядра, а не на ту прямую задачу, которая стоит перед физико-химиками и геохимиками – выделение изотопа 235 из урана.»

Об этом сравнительно кратковременном этапе развития учения о радиоактивности можно прочесть в книге В. Юнга «Ярче тысячи солнц» (Юнг, 1961).

Начиная с этого времени все исследования по геохимии радиоактивных элементов были направлены на выявление особенностей миграции и концентрирования радиоактивных элементов и, прежде всего, урана как главного компонента ядерной бомбы.

Особенно преуспели в этом советские ученые под руководством А.П. Виноградова, Д.И. Щербакова, А.Г. Бетехтина, А.А. Саукова, В.В. Щербины и др.

В 50-е годы Л.В. Комлев в Радиевом институте разрабатывает радио-геохимическую типизацию гранитоидов, в основу которой положены материалы многочисленных исследований в различных регионах и, прежде всего, на Украине. В ней выделяются ураноносные гранитоиды.

³ В.И. Вернадский. Дневники. 1938–1942. М.: Наука, 1999.

На Украине, в связи с выявлением урановых месторождений в глубоко метаморфизированных породах докембрия, ведут активно радиогеохимические исследования Я.Н. Белевцев, А.И. Тугаринов.

Геохимией радиоактивных элементов в щелочных породах занимается В.И. Герасимовский. В осадочных породах радиоактивные элементы изучает М.Н. Альтгаузен.

В этот период времени появляются обобщения по геохимическому и геологическому значению радиоактивности (Г.В. Войткевич, 1948, 1953, 1954).

В 1947–1955 гг. начались широкомасштабные обследования рек европейской части СССР – Северной Двины, Печоры, Невы, Волги, Оки, Камы, Дуная и др. – под руководством И.Е. Старика и Д.С. Николаева с сотрудниками О.С. Меликовой, Ф.Е. Старик, Л.Я. Антрашенок и др. (Старик и др., 1958). Затем на содержание урана были исследованы сибирские реки – Обь, Иртыш, Ангара, Селенга, Лена, а также среднеазиатские – Амударья, Сырдарья и др. Кроме речных вод изучались также воды озер: Ладожского, Байкала, Севана и др. В результате многолетних исследований были собраны сведения о содержании урана в природных водах страны, установлены вариации в содержании урана и изотопов уранового ряда в водах. В частности установлены большие вариации содержания урана в водах и его накопления в ряде бессточных водоемов крупных аридных областей. Эти исследования дали материал для установления основных закономерностей миграции урана в водной среде и ее зависимости от характера процессов выветривания горных пород и климатической зональности.

Подводя итоги почти 50-летних исследований радиоактивности природных вод русскими и советскими учеными (1904 г. – начало 1950-х гг.), Т.Д. Ильина (1988) говорит о формировании новой научно-технической дисциплины – радиогидрогеологии. С помощью методов, применяемых в этом научном направлении, стало возможным получить представление о связи подземных и поверхностных вод, условиях питания и скорости движения подземных потоков, взаимодействии подземных вод с породами и т. д.

Следует отметить, что наряду с лепестковыми электроскопами для измерения радиоактивности начинают внедрять и счётчик Гейгера–Мюллера и микрорадиографические методы с использованием толстослойных фотопластинок. Широко используются методы радиохимии для выделения и концентрирования радиоэлементов.

Происходит реанимация сцинтилляционных счётчиков (в начале XX столетия использовали спинтарископы – экраны из сульфида цинка, на поверхности которых появлялись вспышки (сцинтилляции) при попадании α -частиц). Именно аппаратура с использованием сцинтилляционных счётчиков с применением разнообразных фотоумножителей привела к бурному развитию разнообразных методов измерения, как общей радиоактивности, так и отдельных её составляющих (содержание U, Th, K и др.), в том числе в варианте аэрометодов.

В СССР и других странах идёт стремительный рост информации по геохимии урана и тория в минералах и горных породах. Об этом можно судить по материалам Женевских конференций по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955, 1958), материалы которой переведены на русский язык. В работах учёных США Е.С. Ларсена, Ж. Фейра, Дж. А.С. Адамса, Кеннета Ж. Белла, Ганса Петерсона, Льюис Х. Аренса, Г.И. Нейрберга, а также учёных из бывшего СССР И.И. Абрамовича, Е.Г. Высокоостровской, Р.Д. Гаврилина, В.И. Герасимовского, Л.В. Дмитриева, Е.М. Еськовой, А.Я. Крылова, Л.Л. Леоновой, Д.А. и И.Г. Минеевых, А.И. Полянова, А.И. Семёнова, А.А. Смыслова, Л.В. Таусона, С.Д. Туравского, В.В. Чердынцева и других содержатся данные об особенностях накопления урана и тория в магматических образованиях. Аналогичные данные по метаморфическим и осадочным образованиям содержатся в работах Я.Н. Белевцева, Н.П. Ермолаева, Н.Н. Плумена, В.М. Гавшина, Ф.П. Кренделева, Г.М. Шора, М.Н. Альтгаузена и др.

Обо всём спектре этих исследований можно судить по публикациям в специально созданном журнале «Геохимия», систематический выпуск которого начался в 1956 году.

Обстоятельные обобщения по этим вопросам были сделаны в книгах «Ядерная геология»⁴, «Радиометрические методы поисков и разведки урановых руд»⁵.

Венцом, подводящим итог радиогеохимических исследований в бывшем СССР, стала коллективная монография «Основные черты геохимии урана»⁶ и издание 3-томной монографии «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов»⁷, в которой можно увидеть много информации по урану и торью, геохимическая судьба которых тесным образом связана с редкими элементами.

К концу 60-х годов XX столетия режим секретности в бывшем СССР в отношении геохимии U и Th несколько ослаб, что позволило провести в 1972 году в г. Новосибирске под непосредственным началом Ф.Н. Шахова Первую всесоюзную конференцию по радиоактивным элементам, а в 1975 г. аналогичную конференцию в г. Душанбе.

В материалах этих конференций представлены уникальные сведения по геохимии урана и тория в горных породах и геологических процессах. Произошёл своеобразный информационный прорыв в некогда закрытой для широкого обсуждения области знаний.

В работах А.И. Тугаринова, Л.В. Комлева, В.И. Герасимовского, А.А. Смыслова, А.И. Перельмана, М.Н. Альтгаузена, Н.Н. Амшинского,

⁴ Ядерная геология. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.

⁵ Радиометрические методы поисков и разведки урановых руд. М.: ГНТИ литературы по геологии и охране недр, 1957.

⁶ Основные черты геохимии урана / под редакцией А.П. Виноградова. М., 1963.

⁷ Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука, 1964.

С.Д. Туровского, Г.М. Шора, Р.П. Готтих, В.И. Данчева, С.Г. Батулина, А.И. Лаубенбаха, Ф.А. Алексеева, В.М. Гавшина, А.С. Митропольского, В.П. Ковалёва, А.Д. Ножкина, С.Д. Расуловой, С.Ф. Винокурова, Р.С. Журавлёва, Д.К. Осипова, Ю.В. Ильинских, В.П. Ковалёва, С.М. Кравченко, И.Г. Берзиной, А.И. Полякова, Г.Б. Наумова, С.В. Мельгунова, В.К. Титова, Б.К. Львова, Ю.М. Пузанкова, В.А. Злобина, А.Г. Миронова, Н.П. Ермолаева, Е.В. Плющева, О.П. Соборнова и многих других были показаны не только уровни накопления радиоактивных элементов в горных породах и минералах, но и их индикаторная роль в процессах породо- и рудообразования. Анализ этих материалов всё ещё ждёт своего исследователя.

В конце 70-х годов в практику радиогеохимических исследований интенсивно внедряются полевые гамма-спектрометрические исследования, которые позволяют с высокой точностью и достоверностью определять содержание урана, тория и калия в геологических образованиях, а в лабораториях появились новые методы их определения: рентгеноспектральный, лазерно-люминесцентный, нейтронно-активационный, метод запаздывающих нейтронов, осколочная (f) радиография, что позволило получать информацию об уровнях накопления радиоактивных элементов и формах их нахождения в любых природных образованиях, в том числе живом веществе и т. д.

Всё это позволило перейти к осуществлению мечты В.И. Вернадского о создании карты радиоактивности России. Она была создана коллективом авторов ВСЕГЕИ под редакцией А.А. Смыслова и Л.И. Тихомирова (Санкт-Петербург, 1996). Сегодня мы можем, используя данную карту, увидеть многие закономерности в рассеянии и концентрировании радиоактивных элементов в земной коре.

Обобщение материалов по геохимии радиоэлементов в природных объектах за последнее десятилетие можно найти в материалах Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 1996, 2004).

Глава 2

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Свойства радиоактивных элементов

2.1.1. Строение атомов и основные свойства урана, тория и продуктов их распада

Строение атомов и свойства природных радионуклидов, вследствие их большой значимости для человечества и уникальности этих свойств, достаточно хорошо изучены и изложены в значительном количестве публикаций, в том числе в ряде монографических изданий.

Уран и торий – наиболее распространенные члены семейства актиноидов, в которое входят также актиний, протактиний и еще десять трансурановых элементов. Это определяет значительную общность их химических свойств. Семейство актиноидов (*5f* элементов) – химический аналог семейства лантаноидов (*4f* элементов). Близость к лантаноидам играет важную роль в геохимии урана и тория. По величине ионных радиусов U^{4+} ближе к группе «тяжелых» лантаноидов («иттриевая группа»), а Th^{4+} – к группе «легких» («цериевая группа») (табл. 2.1). Еще более близки величины ионных радиусов U^{4+} и Th^{4+} , что обуславливает идентичность их химических свойств.

Торий

Торий (Th) – радиоактивный химический элемент, открыт в 1828 году И.Я. Берцелиусом. Назван в честь скандинавского бога грома Тора. Атомный номер – 90, атомная масса – 232,039.

Атом тория представлен радиоактивными природными изотопами: ^{232}Th (~100 %, $T_{1/2} = 1,4 \times 10^{10}$ лет); ^{228}Th (радиоторий X и UX₁', $T_{1/2} = 1,9$ лет); ^{230}Th (ионий I₀, $T_{1/2} = 8 \times 10^4$ лет), ^{234}Th (уран X₁-UX, $T_{1/2} = 24,1$ дня); ^{227}Th (радиоактивный X-UX; $T_{1/2} = 18,7$ дня); ^{231}Th (уран Y-UY, $T_{1/2} = 25,5$ ч). Известно несколько искусственных короткоживущих (секунды, минуты) изотопов Th. ^{232}Th является вторым по распространенности природным радиоактивным изотопом в земной коре ($1,2 \times 10^{-3}$ %), уступает только ^{87}Rb ($4,16 \times 10^{-3}$ %).

Торий ($5f^0 6d^2 7s^2$) – радиоактивный *fd*-металл из группы Ac, в Периодической системе расположен в 7-м периоде в IV группе вместе с Ti, Zr, Hf и лантаноидами. При совместном рассмотрении с лантаноидами является гомологом Ce, по диагонали соседствует с La, Gd, Lu, по горизонтали – с Ac, Ra и Pa, U. Ко всем этим металлам он более или менее близок по химическим свойствам. По термическим свойствам ближе всего к Y и Lu, по энергии образования изолированных атомов – к Zr, Hf, U. Сочетание высокой температуры плавления – Th (металл) 1 800 °С и ThO₂ 3 222 °С, близкой к

таковой Ti, и большой химической активности (близкой к активности Mg) отличает Th от U и большинства других металлов.

Таблица 2.1

Величины ионных радиусов (по Аренсу), Å*

Элемент	Группа	Валентность			
		3+	4+	5+	6+
Ac	актиноиды	–	–	–	–
Th		(1,08)	1,02	–	–
Pa		(1,05)	0,98	0,80	–
U		1,03	0,97	0,87	0,80
La	лантаноиды	1,14	–	–	–
Ce		1,07	0,94	–	–
Pr		1,06	0,92	–	–
Nd		1,04	–	–	–
Sm		1,00	–	–	–
Eu		0,98	–	–	–
Gd		0,97	–	–	–
Tb		0,93	0,81	–	–
Dy		0,92	–	–	–
Ho		0,91	–	–	–
Er		0,89	–	–	–
Tm		0,87	–	–	–
Yb		0,86	–	–	–
Lu		0,85	–	–	–
Y	иттрий	0,92	–	–	–

По химическим свойствам он довольно близок к РЗЭ, особенно к Се. Оба проявляют наиболее устойчивую в природе валентность (Th^{4+} , Ce^{4+}), но по сравнению с Се торий образует более устойчивые комплексные соединения. Th окисляется на воздухе при температуре 20 °С, реагирует с H_2O с образованием защитной пленки ThO_2 ; при низких температурах взаимодействует с F (ThF_4), при нагревании (до ~45 °С) – с Cl, Br, I, S, при 600 °С – с H_2 (ThH_2), при 800 °С образует нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, а также интерметаллы и сплавы, пока не установленные в природе. Многие соли Th (галогениды, кроме F, сульфаты) растворимы в H_2O и разбавленных кислотах. При 20 °С хорошо растворим $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ – 190,7 г/100 г, практически не растворим ThF_4 – 0,2 г/100 г, а ThCl_4 реагирует с H_2O . Не растворимы фосфаты, хроматы, молибдаты, оксикарбонат, оксалат и сульфит. Характерно образование многочисленных комплексных соединений Th^{4+} , в том числе растворимых (карбонатные и другие комплексы).

В химии известны различные состояния окисления Th; наиболее устойчив Th⁴⁺: ([Rn])ThO₂, [Th(H₂O)]⁴⁺(aq), ThF₄, ThCl₄, ThF₇³⁻, соли Th⁴⁺, комплексы. Гораздо менее устойчивы Th³⁺ (ThI₃), и Th²⁺ (ThO, ThH₂).

Стандартный потенциал восстановления E⁰ (В): Th⁴⁺ → Th⁰ = -1,83 (кислый раствор); ThO₂ → Th⁰ = -2,56 (щелочной раствор) и окисления Th(тв.) → Th(OH)₄ (тв.) = -2,48. Гидроксид (произведение растворимости 10⁻³⁹ – 10⁻⁴²) Th(OH)₄ начинает осаждаться из растворов при pH ≥ 3,5. В присутствии карбонатов щелочных металлов и солей органических кислот образует растворимые комплексы (Титаева, 1991). При pH ≥ 3,5 микроконцентрации тория образуют в растворе коллоидный Th(OH)₄. Процесс гидролиза Th⁴⁺ носит сложный характер, предполагает наличие, кроме Th(OH)₄, и других форм: Th(OH)³⁺, Th₂(OH)₂⁶⁻ и др. В порошке торий пироморфен, температура воспламенения 270 °С, нижний предел взрываемости – 75 г/м³.

Уран

Открыт в 1789 году, но в чистом виде (металл серо-стального цвета) выделен только в 1841 году. Уран является самым тяжелым из относительно распространенных на Земле элементов. Представлен тремя радиоактивными природными изотопами: ²³⁸U (99,275 %), ²³⁵U (0,720 %) и ²³⁴U (0,005 %).

Уран (5f³6d¹7s²) является *fd*-металлом и принадлежит к 6-й группе Периодической системы, подгруппе актиноидов: по группе наиболее близок к W, Mo, в какой-то мере к Ho, Nd, а по периоду – к Th.

Металлический U, как и торий, взаимодействует с O₂ с образованием защитной пленки оксидов, неравновесных при комнатных температурах (t) и давлении (p). Соединения UO часто содержат N и C, а UO₂ и UO_{2+x} окисляются при повышении температурах и давлении до более высоких оксидов вплоть до UO₃. Из многочисленных кислородных соединений наиболее устойчивыми считаются UO₂ (тип флюорита U₁₆O_{36+m}) и соединения типа уранила [UO₂]²⁺ или U_{5n}O_{13n+3}, которые относятся к двум разным гомологическим рядам оксидов U. Металлический U имеет сильную восстановительную способность, в порошке пироморфен, сильный комплексообразователь, образует фториды, нитриды, гидриды, сульфиды, а также сплавы с металлами. Характерная особенность химии U – высокая летучесть его карбидов, галоидов, уранилов и др. У всех соединений U преобладают основные свойства (рис. 2.1). Металлический U реагирует с H₂O при t > 100 °С. UH₃, UC₂ и UC реагируют с холодной и горячей H₂O.

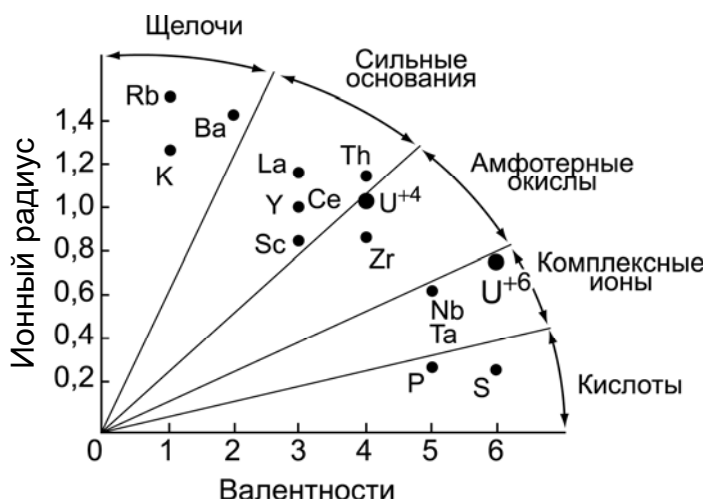


Рис. 2.1. Кислотно-щелочные свойства урана, тория, редких и редкоземельных элементов

Химически U весьма активен, имеет переменную валентность – 3⁺, 4⁺, 5⁺, 6⁺; особенно устойчивое состояние в геохимии и минералогии имеют U⁶⁺ и U⁴⁺, которые ведут себя как разные элементы. В природе уран существует в двух степенях окисления: +4 и +6. В лабораторных условиях получены слабоустойчивые U (III) и U (V).

U⁴⁺ в природе по свойствам наиболее близок к Th⁴⁺, лантаноидам: TR⁴⁺ (Ce⁴⁺, Pr, Tb), TR³⁺ (Nd, Ho) и к элементам иттриевой группы. U отличается от всех элементов очень крупным размером комплексного катиона (UO₂)²⁺, способным образовывать собственные урановые минералы. В этом отношении катион U⁶⁺ сходен с анионами W⁶⁺ (WO₄²⁻), а особенно с Mo⁶⁺ (Mo₄²⁻), устойчивостью анионных комплексов. Менее устойчивы другие состояния окисления U. Стандартные потенциалы восстановления E⁰ (В):

	VI		V		IV		III		0
Кислый раствор	UO ₂ ²⁺	-0,16	UO ₂ ⁺	-0,38	U ⁴⁺	-0,52	U ³⁺	-1,66	U ⁰
Щелочной раствор	UO ₂ ²⁺ (OH) ₂		-0,3		UO ₂	-2,6	U(OH) ₃	-2,10	U ⁰

Примеры типичных простых соединений в разных степенях окисления: U⁶⁺: UO₃(U₃O₈), UO₂²⁺ (aq), соли, UF₆, UCl₆, комплексы: U⁵⁺ (f¹) U₂O₅, UO₃³⁺ (aq) – неустойчив, UF₅, UCl₅, UF₆, UF₇²⁻, UF₈³⁻; U⁴⁺ (f²) [U(H₂O)_x]⁴⁺ (aq), UO₂, соли, UF₄, UCl₄ и т. д., [UCl₆]²⁻; U³⁺ (f³) [U(H₂O)]³⁺ (aq) (неустойчив), UF₃, UCl₃ и т. д., U(C₅H₅)₃; U²⁺ (f³d¹) UO.

Уран (IV) в своих соединениях присутствует в форме иона U⁴⁺. По химическим свойствам он близок к Th (IV), Y (III) и тяжелым лантаноидам иттриевой группы. С химической точки зрения ион U⁴⁺ является слабым основанием. Он существует лишь в сильноокислых растворах и при понижении

кислотности гидролизуется с образованием $U(OH)_4$. Гидроксид $U(OH)_4$ слабо растворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах. Диоксид урана UO_2 практически не реагирует с водой до $300\text{ }^\circ\text{C}$, нерастворим в HCl , но хорошо растворяется в HNO_3 и смесях кислот. Из соединений $U(IV)$ наиболее растворимы в воде UCl_4 и $U(SO_4)_2$. Вследствие этого $U(IV)$ устойчив в сильноокислых сульфатных, хлоридных и нитратных растворах. Силикаты $U(IV)$ растворимы в сильноокислых средах. $U(IV)$ склонен к образованию комплексных соединений, где имеет координационное число 8. Известны карбонатные, сульфатные, оксалатные и другие комплексы U^{4+} . Большинство из них малоустойчиво, причем устойчивость падает с повышением температуры. Например, в карбонатных растворах $U(IV)$ образует устойчивый в избытке карбоната комплекс $U(CO_3)_5^{6-}$.

Отличительной особенностью, отличающей геохимию U^{4+} от лантаноидов, Ti^{2+} и других элементов-гидролизатов, является высокая среди катионов степень подвижности в водных растворах. Этот вывод впервые был сделан В.И. Вернадским в 1930 г. в его работе «Очерки геохимии». Он писал, что история U совершенно иная, чем у Th . «Во-первых, существование нескольких окисей урана, обладающих очень различными свойствами, и, во-вторых, существование многочисленных природных соединений, легко растворимых в воде биосферы, и в подземных водах...». Этот вывод получил подтверждение геологической практикой, а теоретически – в систематике Ф.А. Летникова по значениям удельной гидратации (АН, ккал/г). В ряду повышения АН он занимает самое высокое положение среди ионов группы очень высокой подвижности и соседствует с такими ионами, как F^- и HS^- в ряду $SO_4^{2-} < Cl^- < F^- < U^{4+} < Tl$.

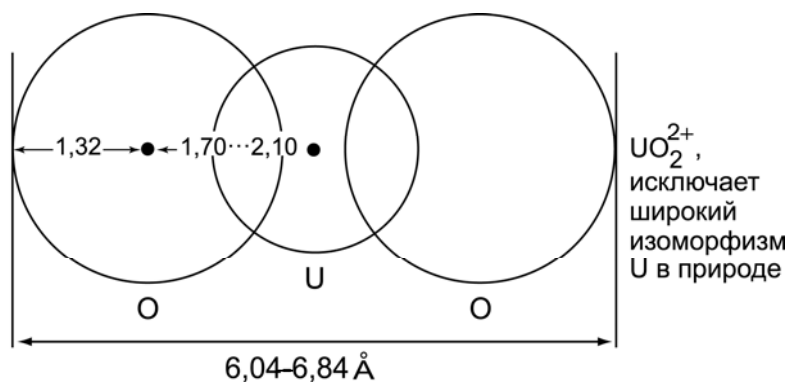


Рис. 2.2. Строение уранильного комплекса 6-валентного урана

Уран (VI) – наиболее устойчивая степень окисления урана при свободном доступе воздуха. Валентность 6 является высокой даже для такого крупного катиона, как U^{6+} . Он энергетически неустойчив и в водных растворах мгновенно гидролизуется с образованием комплексного двухвалентного катиона уранила UO_2^{2+} , например $UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$.

По размерам уранил-ион превышает все известные в природе катионы и равен 6,04–6,84 (рис. 2.2). В связи с этим он не может изоморфно замещать другие катионы в химических соединениях и в природе легко образует собственные минералы.

UO_3 – весьма активное химическое соединение. Взаимодействуя с кислотами, образует растворы солей уранила. По представлениям Е.С. Макарова (1973), в минералах (уранинитах, настуранах) UO_3 находится в виде уранильных групп, где для компенсации положительного заряда в пустоты решетки внедряются ионы O^{2-} : $UO_2^{2+} \times O_2 = UO_3$. Соединения U (VI) сравнительно хорошо растворимы и устойчивы в водных растворах. Наиболее растворимы уранил-нитраты. Хорошо растворимы сульфаты уранила и оксигалогениды (UO_2Cl_2 и UO_2F_2). UF_6 и UCl_6 летучи, но в присутствии паров воды легко гидролизуются, переходя в оксигалогениды. Растворимы многие соли уранила с органическими кислотами. Типичными труднорастворимыми соединениями U (VI) являются фосфаты, арсенаты, ванадаты.

U (VI) проявляет большую склонность к образованию комплексных соединений, которые играют важную роль в его геохимии. Во всех этих соединениях уран находится в форме уранил-иона, который имеет координационные числа 4 и 6. Комплексообразование U (VI) с Cl^- , Br^- и NO_3^- идет слабо. Наиболее важное значение в природных условиях имеют карбонатные, сульфатные, фторидные, фосфатные и гидроксильные комплексы. Аквагидроксокомплексы уранила образуются при ступенчатом замещении аквагрупп в акваионе уранила $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$ и имеют форму $[UO_2(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{2-n}$ (n – от 0 до 6) (Наумов, 1978).

Карбонатные комплексы образуют семейство соединений, среди которых в водных растворах устойчивы лишь $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$. Первый преобладает в растворе с избытком ионов CO_3^{2-} и при разбавлении переходит во второй. Следующей ступенью является образование слабо растворимого карбоната уранила UO_2CO_3 . Фторидные комплексы образуются лишь в средах с высокими концентрациями фтора. Так, для 25 °С пороговая концентрация фтора должна составлять 0,5 мг/л (Наумов, 1978). Сульфатные комплексные соединения уранила по строению подобны карбонатным, однако по прочности уступают не только карбонатным, но и фторидным. Они характерны лишь для кислой среды с pH 2–4. Очень важную группу комплексных соединений уранил-ион образует с органическими кислотами (щавелевой, уксусной, лимонной, группой гумусовых кислот и т. д.).

Ионы U^{6+} наиболее устойчивы в условиях окислительной обстановки и отличаются от U^{4+} более высоким значением ионной плотности; в водных растворах неустойчивы и гидролизуются с образованием UO_2^{2+} и

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и др., а при наличии CO_3^{2-} – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^2$ и др. Гидроксил-уранильный комплекс $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ устойчив при pH 4,5–7, осаждение карбонатных комплексов начинается при pH > 4,5, сульфатных – 4, гуминовых и фульвокомплексов – при pH ~ 7. Важное химическое свойство U (особенно U^{6+}) – его сильная восстановительная способность, например для Fe^{3+} . Соединения U^{6+} растворимы в H_2O , особенно уранил-нитраты, а также сульфаты и оксигалогениды (UO_2Cl_2 и UO_2F_2); UF_6 и UCl_6 летучи, но легко гидролизуются, образуя оксигалогениды. $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворим в холодной (0,0006 г/100 г) и горячей (0,008 г/100 г) H_2O ; UF_4 (0,01 г/100 г – при 20 °С), UF_6 , UCl_4 и UCl_5 гигроскопичны и также реагируют с H_2O при 20 °С; хорошо растворим сульфат $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (151,4 г/100 г – при 20° и 237,8 – при 100 °С) и UO_2F_2 (64,4 г/100 г – при 20° и 74 – при 100 °С) [128]. Главные нерастворимые соединения U^{6+} – оксиды, фосфаты, арсенаты и ванадаты, которые известны в качестве экзогенных урановых минералов. Характерна тенденция U^{6+} к образованию комплексов с карбонатными, сульфатными, фторидными, фосфатными (но не Cl, Br, NO_3^-). Важное значение имеют устойчивые гидроксокомплексы, карбонатные и органические (с щавелевой, лимонной, гумусовыми и другими кислотами) комплексы; сульфатные характерны только для кислой среды. Существенное значение в геохимии U имеют потенциалы окисления-восстановления в условиях различных pH с изменением направления реакции $2\text{Fe}^{2+} + \text{U}^{6+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{U}^{4+}$ в кислой среде справа налево, а в щелочной – слева направо. Этим объясняется разнообразие природных обстановок, приводящих к миграции и осаждению U на различных геохимических барьерах.

Радий (Ra)

Известны 4 природных изотопа радия: ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,2$ дня); ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,6$ дня); ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1602$ года); ^{228}Ra ($T_{1/2} = 8,8$ года). Радий – щелочноземельный элемент, близкий по химическим свойствам к барию. В своих соединениях радий и барий изоструктурны. Радиус иона $\text{Ra}^{2+} = 1,44$, $\text{Ba}^{2+} = 1,38$. Как и все щелочноземельные элементы, радий обладает единственной формой окисления +2, мало склонен к комплексообразованию, находится в водных растворах в форме иона Ra^{2+} . Радий обладает более основными свойствами, чем барий. Растворимы в воде хлориды, бромиды, йодиды, сульфиды и нитраты радия. Слабо растворимы его сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы, фториды и оксалаты. Как следует из характеристики его свойств, условия миграции радия отличаются от миграции урана, что нередко приводит к нарушению радиоактивного равновесия.

Радон (Rn)

В природе известно 3 изотопа радона: ^{222}Rn (радон, $T_{1/2} = 3,8$ дня), ^{220}Rn (торон, $T_{1/2} = 54,5$ с), ^{219}Rn (актинон, $T_{1/2} = 3,9$ с), представляющие ряды распада ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U .

Химические свойства радона определяются его положением в группе благородных газов Периодической системы. В соответствии с этим, для него характерна химическая инертность и валентность, равная 0. Он не вступает в реакцию с кислородом даже в искровом разряде и в присутствии катализаторов. В обычных условиях радон находится в молекулярном состоянии в виде Rn. Однако он может образовывать клатратные соединения с водой, фенолом и толуолом. Связь в таких соединениях поддерживается за счет вандерваальсовых сил. При взаимодействии с газообразным фтором радон способен давать соединения типа RnF_4 , сокристаллизуясь при этом с ксеноном. Аналогично криптону и ксенону радон образует гексагидраты ($\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), изоморфен с $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Изотопы радона растворимы в воде и других жидкостях. Коэффициент растворимости в воде при 15°C варьирует от 0,25 до 0,30. При повышении температуры растворимость радона снижается. При кипячении он полностью удаляется из раствора.

Существенно выше его растворимость в органических жидкостях. Хорошая растворимость его в жирах обуславливает его концентрирование жировыми тканями. Радон сорбируется на поверхности твердых тел. Различного рода неограниченные гели и органические коллоиды весьма прочно удерживают адсорбированный радон. Лучшим сорбентом является активированный уголь. Адсорбированный радон очень подвижен и легко перераспределяется в твердом теле от крайних молекулярных слоев в более глубокие зоны. Десорбция радона происходит при нагревании. С активированного угля он полностью десорбируется при $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Выделения радона из одной фазы в другую называют *эманированием*. Коэффициент эманирования радона k_{Rn} равен отношению количества радона, выделившегося из твердого или жидкого тела, к его количеству, образовавшемуся в этом теле за тот же интервал времени. Он варьирует от доли процента до десятков процентов.

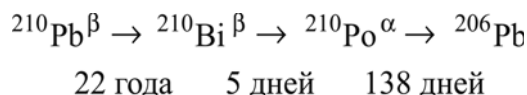
Полоний (Po)

В природе известен ряд изотопов полония: ^{210}Po ($T_{1/2} = 138$ дней); ^{214}Po ($T_{1/2} = 1,6 \times 10^{-4}$ с); ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,5$ мин) – ряд ^{238}U ; ^{211}Po ($T_{1/2} = 0,52$ с); ^{215}Po ($T_{1/2} = 1,8 \times 10^{-3}$ с) – ряд ^{235}U ; ^{212}Po ($T_{1/2} = 2,9 \times 10^{-7}$ с) и ^{216}Po ($T_{1/2} = 0,15$ с) – ряд ^{232}Th . Из их характеристик видно, что практическое значение для геохимии может иметь лишь относительно долгоживущий ^{210}Po .

Химические свойства полония определяются его положением в VIA группе Периодической системы. Он обладает конфигурацией электронных оболочек, подобной селену и теллуру, и по химическим свойствам

близок к ним. В соответствии с принадлежностью к VIA группе он имеет несколько степеней окисления: -2, +2, +3, +4 и +6. Po^{3+} имеет сходство с Bi. Наиболее устойчив в растворе Po^{4+} . В природные растворы Po поступает в ультрамикроразбавлениях. Он склонен к образованию псевдоколлоидов, которые возникают в результате адсорбции Po на коллоидных частицах двуокиси кремния, органических веществ и т. д. Адсорбция носит ионообменный характер. При $\text{pH} = 1-4$ Po находится в негидролизированных ионных формах; при $\text{pH} = 6-7$ наблюдаются гидролиз и образование положительно заряженных коллоидных частиц; при $\text{pH} = 8-9$ Po находится в виде отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов. В сильнощелочной среде образуется анион PoO_3^{2-} . Образование псевдоколлоидов происходит в растворах, где произведение растворимости никак не может быть достигнуто.

Для Po характерна способность к комплексообразованию с различными анионами. Геохимическое значение имеет лишь наиболее долгоживущий изотоп - ^{210}Po . Он образуется при распаде ^{222}Rn . Обычным его спутником является более долгоживущий ^{210}Pb (22 года), из которого ^{210}Po образуется по следующей цепочке:



Протоактиний (Pa)

Атом Pa ($5f^6 6d^1 7s^2$) состоит только из радиоактивных изотопов. В природе установлено лишь два изотопа: ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,43-10^4$ лет) - ряд ^{235}U ; ^{234}Pa (2 изомера $T_{1/2} = 6,75$ ч и 1,175 мин) - ряд ^{238}U .

Расположен в V группе Периодической системы с Ta, Pr, Dy и др., а также геохимически близок к этим элементам, являясь химическим аналогом тантала. По некоторым свойствам близок к Zr и Hf.

Протоактиний - член семейства актиноидов и, соответственно, по химическим свойствам близок к U и Th. Как и U, взаимодействует с кислотами и водяным паром и не реагирует со щелочами. Относится к химически инертным элементам (как и Ta), но на воздухе Pa^{4+} окисляется в Pa^{5+} с образованием защитной пленки. Соединения Pa слабо растворимы, легко гидролизуются и быстро адсорбируются коллоидными частицами других веществ, образуя псевдоколлоиды на поверхности твердых фаз. Наиболее типичные простые соединения разной валентности: Pa^{4+} - PaO_2 , $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ (aq), PaF_4 , PaCl_4 и т. д.; Pa^{5+} - Pa_2O_5 , PaO^{2+} (соединения), PaF_5 , PaCl_5 и т. д., $[\text{PaF}_6]^-$, $[\text{PaF}_3]^{3-}$; Pa^{3+} - PaJ_3 .

Катионы протоактиния легко образуют комплексные соединения, однако большинство из них так же неустойчиво к гидролизу, как и простые соединения. В водных растворах сравнительно устойчивы лишь фторидные, сульфатные и некоторые органические комплексные соединения.

Металлический Pa при повышенной температуре образует гидрид ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$), карбид ($1\text{ }200\text{ }^{\circ}\text{C}$), оксид Pa_2O_5 ($> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$); известны соединения PaP , PaP_2 , Pa_3P_4 и сходные соединения с As, Sb, S, Se, а также комплексы с NO_3 , SO_4 , C_2H_2 , CH_3 и т. д.

Гелий (He)

Гелий – нерадиоактивный элемент. После водорода гелий – самый легкий из всех газов. Относится к восьмой группе главной подгруппы Периодической системы. Составляющие эту подгруппу элементы характеризуются очень низкой химической активностью, что дало основание называть их состоящую благородными или инертными газами. Гелий характеризуется химической инертностью и 0-й степенью окисления. Температура сжижения гелия $-268,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, затвердевания $-271,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении $3,0\text{ МПа}$.

В природе известно два изотопа гелия – ^4He и ^3He . ^3He рассматривается как газ, захваченный Землей в начальный момент ее формирования, ^4He – как продукт термоядерного синтеза и радиоактивного распада тяжелых ядер.

Гелий характеризуется хорошей растворимостью в магматических расплавах. Он способен легко проникать через кварцевое стекло. Это свойство используется в методике его определения. Изотоп ^3He – единственное вещество, пригодное для измерения температуры ниже 1 К .

2.1.2. Ряды распада урана и тория

В отличие от других долгоживущих природных радионуклидов ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th не сразу превращаются в стабильные дочерние продукты, а образуют длинные цепочки относительно короткоживущих промежуточных продуктов распада, которые называются *рядами распада* или *радиоактивными семействами* (рис. 2.3).

Конечными стабильными продуктами всех трех рядов являются изотопы свинца: ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , которые носят название радиогенных, в отличие от нерадиогенного изотопа ^{204}Pb . Радиоактивный распад – явление необратимое. Поэтому от начала каждого ряда к его концу в целом уменьшаются массовые числа и порядковые номера. Это обеспечивается лишь за счет альфа-распада, так как при бета-распаде порядковый номер увеличивается на единицу, а массовое число не меняется.

Альфа-распад заключается в способности ядер превращаться в другие более легкие ядра путем испускания α -частиц – ядер гелия (^4_2He). Альфа-частицы относятся к группе тяжелых заряженных частиц. Энергия α -частиц, испускаемых в процессе альфа-распада, находится в пределах $3,15(^{209}\text{Bi}) - 8,8(^{212}\text{Po})\text{ МэВ}$.

Бета-распад – это переход радиоактивных ядер в стабильное состояние путем превращения избыточных нейтронов в протон с испусканием электрона. При этом формируется β -излучение, представляющее собой поток электронов, образующийся в процессе β -распада.

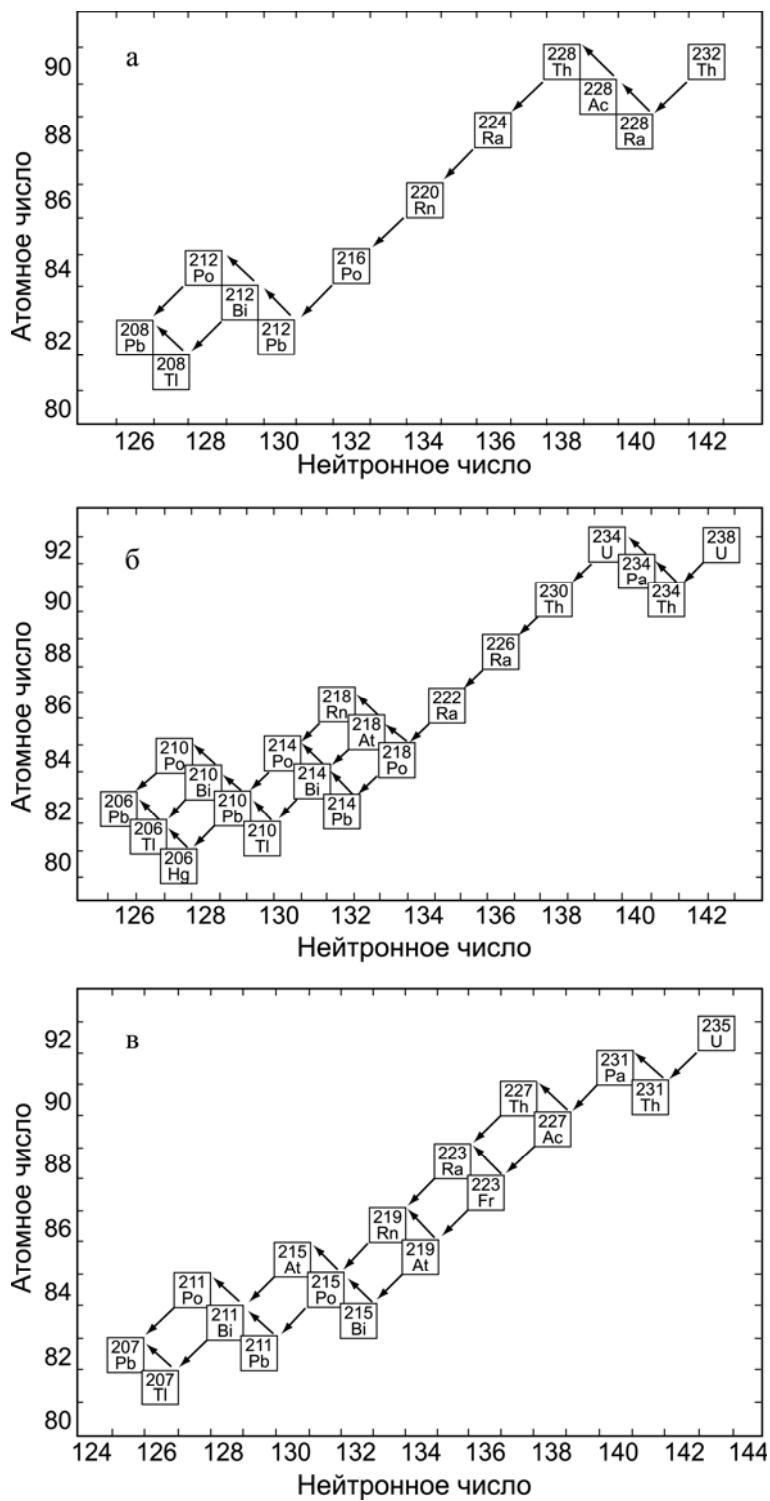


Рис. 2.3. Природные ряды распада в координатах N–Z (по Н.А. Титаевой, 2005):
 а – ряд U-238; б – ряд Th-232; в – ряд U-235

Помимо β -распада для очень тяжелых ядер возможен и иной тип превращений – спонтанное деление на два сравнимых по массе осколка с испусканием нескольких нейтронов. Спонтанное деление наблюдается для ядер с массовым числом не менее 232 и имеет очень малую вероятность, по сравнению с конкурирующим β -распадом. Это свойство тяжелых атомов используется в практике для изучения радионуклидов методом осколочной радиографии.

Гамма-излучение представляет собой коротковолновое электромагнитное излучение, возникающее при ядерных превращениях, изменении энергетического состояния ядер и аннигиляции частиц. Длина волны λ для γ -излучения меньше межатомного расстояния (10^{-10} м). Радионуклиды характеризуются строго определенными спектрами γ -излучения, которые используются для гамма-спектрометрического анализа.

В каждом из природных рядов встречается определенная последовательность превращений, когда за одним альфа-распадом следуют два бета-распада или наоборот. Альфа-распад уменьшает заряд ядра на 2 единицы, а два бета-распада увеличивают его также на 2 единицы, то есть возвращают к прежнему значению. В результате появляется новый изотоп одного и того же элемента, который на 4 атомных единицы массы меньше первичного (за счет альфа-распада). Примером могут служить группы изотопов в ряду урана-238: ^{238}U и ^{234}U , ^{234}Th и ^{230}Th , ^{218}Pb , ^{214}Pb , ^{210}Pb и ^{206}Pb и др. Аналогичные группы имеют место и в других рядах. Альфа-частицы являются ядрами ^4He . Поэтому при их стабилизации после присоединения двух электронов появляются атомы ^4He . В ряду урана-238 образуется 8 атомов ^4He , в ряду урана-235 – 7 атомов, а в ряду тория-232 – 6 атомов. Таким образом, радиоактивный распад природных рядов ведет к появлению ^4He .

Все три природных ряда распада сходны между собой по структуре. Они заканчиваются стабильными изотопами свинца. В середине каждого ряда находится по одному изотопу единственного радиоактивного газа радона. Радон делит ряды на две части. Начальные отрезки содержат наиболее долгоживущие для данного ряда радионуклиды – изотопы U, Th, Pa, Ac, Ra, Fr. Конечные отрезки всех трех природных рядов состоят из наиболее короткоживущих членов – изотопов.

Геохимические свойства исследуемых нуклидов в значительной степени связаны с их происхождением. Все нуклиды, входящие в природные ряды распада, можно условно разделить на три группы: 1) радионуклиды – родоначальники рядов; 2) радионуклиды – промежуточные члены рядов; 3) стабильные продукты природных рядов – изотопы Pb и He. Родоначальники рядов – наиболее долгоживущие изотопы урана и тория (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) образовались в результате первичного нуклеосинтеза вместе с другими тяжелыми нуклидами. Их периоды полураспада соизмеримы со временем существования Земли (табл. 2.2; табл. 2.3), чем и объясняется их присутствие в земном веществе.

Ряды распада U^{238} и Th^{232} (по Н.А. Титаевой, 2005)

Ряд урана-238								
Ряд	$^{238}U_{92} \alpha \rightarrow$	$^{234}Th_{90} \beta \rightarrow$	$^{234}Pa_{91} \beta \rightarrow$	$^{234}U_{92} \alpha \rightarrow$	$^{230}Th_{90} \alpha \rightarrow$	$^{226}Ra_{88} \alpha \rightarrow$	$^{222}Rn_{86} \alpha \rightarrow \dots$	$^{206}Pb_{82} + 8 \ ^4He_2$
$T_{1/2}$	$4,5 \cdot 10^9$ л	24 сут	6,7 ч	$2,48 \cdot 10^5$ л	$8 \cdot 10^4$ л	1602 г	3,825 сут	стабильные
Ряд тория-232								
Ряд	$^{232}Th_{90} \alpha \rightarrow$	$^{228}Ra_{88} \beta \rightarrow$	$^{228}Ac_{89} \beta \rightarrow$	$^{228}Th_{90} \alpha \rightarrow$	$^{224}Ra_{88} \alpha \rightarrow$	$^{220}Rn_{86} \alpha \rightarrow \dots$	$^{208}Pb_{82} + 6 \ ^4He_2$	
$T_{1/2}$	$1,4 \cdot 10^{10}$ л	5,75 л	6,13 ч	1,9 л	3,6 сут	4,5 сек	стабильные	

Характеристики рядов распада U^{238} , U^{235} и Th^{232} (по Н.А. Титаевой, 2000)

Радионуклид	Название	$T_{1/2}$	Основные энергии излучения (МэВ) и их доля в общей интенсивности		
			α	β	γ
Ряд U^{238}					
$^{238}U_{92}$	Уран I	$4,468 \times 10^9$ лет	4,15 (25 %) 4,2 (75 %)		
$^{234}Th_{90}$	Уран X ₁	24,1 сут		0,103 (21 %) 0,193 (79 %)	0,063 (3,5 %) 0,093 (4 %)
$^{234m}Pa_{91}$	Уран X ₂	1,17 мин		2,29 (98 %)	0,765 (0,3 %) 1,001 (0,6 %)
$^{234}Pa_{91}$	Уран Z	6,75 ч		1,13 (13 %)	0,7 (24 %) 0,9 (70 %)
$^{234}U_{92}$	Уран II	$2,45 \times 10^5$ лет	4,72 (28 %) 4,77 (72 %)	–	0,053 (0,2 %)
$^{230}Th_{90}$	Ионий	$7,7 \times 10^4$ лет	4,62 (24 %) 4,68 (76 %)	–	0,068 (0,6 %) 0,142 (0,07 %)
$^{226}Ra_{88}$	Радий	1602 года	4,60 (5 %) 4,78 (95 %)	–	0,186 (4 %)
$^{222}Rn_{86}$	Радон	3,823 сут	5,49 (100 %)	–	0,510 (0,07 %)
$^{218}Po_{84}$	Радий А Радий В	3,05 мин 26,8 мин	6,0 (100 %) –	0,33 (~0,19 %) 0,65 (50 %) 0,71 (40 %) 0,98 (6 %)	0,295 (19 %) 0,352 (36 %)
$^{218}At_{85}$	Астат	~ 2 сек	6,65 (6 %) 6,70 (94 %)	? (~0,1 %)	–
$^{214}Bi_{83}$	Радий С	19,9 мин	5,45 (0,012 %) 5,51 (0,008 %)	1,0 (23 %) 1,151 (40 %) 3,26 (19 %)	0,609 (47 %) 1,12 (17 %) 1,764 (17 %)
$^{214}Po_{84}$	Радий С'	164 мкс	7,69 (100 %)	...	0,799 (0,014 %)
$^{210}Tl_{81}$	Радий С''	1,3 мин	–	1,3 (25 %) 1,9 (56 %) 2,3 (19 %)	0,296 (80 %) 0,795 (100 %) 1,31 (21 %)
$^{210}Pb_{82}$	Радий D	2 года	3,72 (0,00002 %)	0,010 (85 %) 0,061 (15 %)	0,047 (4 %)
$^{210}Bi_{83}$	Радий E	5,01 сут	4,65 (0,0007 %) 4,69 (0,0005 %)	1,161 (~100 %)	–

Радионуклид	Название	T _{1/2}	Основные энергии излучения (МэВ) и их доля в общей интенсивности		
			α	β	γ
²¹⁰ Po ₈₄	Радий F	138,4 сут	5,305 (100 %)	–	0,803 (0,0011 %)
²⁰⁶ Pb ₈₁	Радий E"	4,19 мин	–	1,571 (100 %)	–
²⁰⁶ Pb ₈₂	Радий G	стабильный	–	–	–
Ряд U²³⁵					
²³⁵ U ₉₂	Актиноуран	7,038 × 10 ⁸ лет	4,20 (4,2 %) 4,393 (85,6 %) 4,58 (10,2 %)	–	0,185 (55 %) 0,165 (4 %) 0,143 (12 %) 0,110 (5 %) 0,095 (9 %)
²³¹ Th ₉₀	Уран Y	25,52 ч	–	0,093 (45 %) 0,216 (11 %) 0,302 (14 %)	0,310 (1,5 %) 0,218 (1,5 %) 0,169 (5,08 %) 0,164 (22,0 %) 0,096 (1,5 %) 0,085 (5,09 %) 0,0842 (29 %) 0,0812 (2,8 %) 0,0732 (16,1 %) 0,073 (1,50 %) 0,0665 (2,82 %) 0,0621 (16,11 %) 0,0585 (31,9 %) 0,0579 (5,09 %)
²³¹ Pa ₉₁	Протактиний	3,276 × 10 ⁴ лет	4,938 (25 %) 5,002 (47 %) 5,042 (11 %)	–	0,356 (1,4 %) 0,329 (2,75 %) 0,302 (2,75 %) 0,299 (2,75 %) 0,283 (2,75 %) 0,260 (2,1 %) 0,097 (4,9 %) 0,064 (23,4 %) 0,046 (50,2 %) 0,030 (16,7 %)
²²⁷ Ac ₈₉	Актиний	27,773 года	4,6 (15 %) 4,95 (85 %)	–	
²²³ Fr ₈₇	Франций	21,8 мин		1,2	0,310 (0,8 %) 0,215 (3,0 %) 0,080 (24 %) 0,050 (40 %)
²²⁷ Th ₉₀	Радиоактиний	18,72 сут	5,672 (2,5 %) 5,717 (15 %) 5,742 (4 %) 5,764 (20 %) 5,868 (2,5 %) 5,966 (4 %) 5,988 (25 %) 6,017 (4 %)	–	–

Геохимия радиоактивных элементов

Окончание табл. 2.3

Радионуклид	Название	T _{1/2}	Основные энергии излучения (МэВ) и их доля в общей интенсивности		
			α	β	γ
²²³ Ra ₈₈	Атиний X	11,4 сут	5,418 (3 %) 5,487 (2 %) 5,528 (9 %) 5,596 (24 %) 5,704 (53 %) 5,730 (9 %)	–	0,338 (1,95 %) 0,324 (2,3 %) 0,270 (4,65 %) 0,154 (5,5 %) 0,144 (4,1 %)
²¹⁹ Rn ₈₀	Актинон	3,96 с	6,82	–	0,401 (5 %) 0,272 (13 %)
²¹⁵ Po ₈₁	Актиний А	1,78 мс	7,365	–	...
²¹⁵ At ₈₅	Астат	0,1 мс	8,00	–	–
²¹¹ Pb ₈₂	Актиний В	36,1 мин	–	0,57 (20 %) 1,40 (80 %)	0,829 (13 %) 0,425 (6 %) 0,404 (6 %)
²¹¹ Bi ₈₃	Актиний С	2,14 мин	6,621 (82,6 %) 6,274 (17,4 %)	–	0,351 (13,7 %)
²¹¹ Po ₈₄	Актиний С'	0,516 с	6,57 (0,48 %) 6,90 (0,57 %) 7,434 (98,88 %)	–	0,890 (0,5 %) 0,570 (0,5 %)
²⁰⁷ Tl ₈₁	Актиний С''	4,77 мин	...	0,630 (0,05 %) 1,500 (99,5 %)	0,890
²⁰⁷ Pb ₈₆	Актиний D	стабильный			
Ряд Th²³²					
²³² Th ₉₀	Торий	1,41×10 ¹⁰ лет	3,95 (24 %) 4,01 (76 %)	–	–
²²⁸ Ra ₈₈	Мезоторий I	5,75 лет	–	0,055 (100 %)	–
²²⁸ Ac ₈₉	Мезоторий II	6,13 ч	–	1,18 (35 %) 1,75 (12 %) 2,09 (12 %)	0,34 (15 %) 0,908 (25 %) 0,96 (20 %)
²²⁸ Th ₉₀	Радиоторий	1,91 года	5,34 (28 %) 5,43 (71 %)	–	0,084 (1,6 %) 0,214 (0,3 %)
²²⁴ Ra ₈₈	Торий X	3,66 сут	5,68 (94 %)	–	0,241 (3,7 %)
²²⁰ Rn ₈₆	Торон (Tn)	55 с	6,29 (100 %)	–	0,55 (0,07 %)
²¹⁶ Po ₈₄	Торий А	0,15 с	6,78 (100 %)	–	–
²¹² Pb ₈₂	Торий В	10,64 ч	–	0,346 (81 %) 0,586 (14 %)	0,239 (47 %) 0,300 (3,2 %)
²¹² Bi ₈₃	Торий С	60,6 мин	6,05 (25 %) 6,09 (10 %)	1,55 (5 %) 6,09 (10 %)	0,040 (5 %) 0,727 (7 %) 1,620 (1,8 %)
²¹² Po ₈₄ ²⁰⁸ Tl ₈₁	Торий С' Торий С''	0,305 мкс 3,10 мин	8,78 (100 %) –	– 1,28 (25 %) 1,52 (21 %) 1,80 (50 %)	– 0,511 (23 %) 0,583 (86 %) 0,860 (12 %) 2,614 (100 %)
²⁰⁸ Pb ₈₂	Торий D	стабильный	–	–	–

2.1.3. Понятие о радиоактивном равновесии.

Радиоактивное равновесие в рядах распада

Члены каждого ряда связаны друг с другом последовательными необратимыми альфа- и бета-превращениями. Если система, в которой находятся радионуклиды того или иного ряда, закрыта, то есть не происходит выноса или поступления отдельных ее членов относительно других, то со временем в ряду наступает радиоактивное равновесие. Так как периоды полураспада материнских радионуклидов – родоначальников рядов – много больше периодов полураспада дочерних (промежуточных) членов, то условие равновесия выражается соотношениями (Титаева, 2000):

$$N_1/T_1 = N_2/T_2 = \dots N_i/T_i = A \text{ или} \\ N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 \dots = N_i\lambda_i = A; N_1\lambda_1 / N_2\lambda_2 = 1,$$

где N – число атомов; λ – константа распада; T – период полураспада; A – активность, Бк.

Это соотношение определяет так называемое «вековое» равновесие (Баранов, 1956). Скорость установления радиоактивного равновесия в ряду распада зависит от периода полураспада наиболее долгоживущего члена ряда, а для пары взаимосвязанных радионуклидов определяется периодом полураспада дочернего – T_d . С точностью до 0,8 % равновесие наступает через $7T_d$, а с точностью до 0,1 % – через $10T_d$. Так, для ряда U-238 наиболее долгоживущим промежуточным членом ряда является ^{234}U с периодом полураспада 244 тыс. лет. Поэтому радиоактивное равновесие в целом по ряду наступит лишь через 1,7 млн лет (с точностью до 1 %). В ряду Th-232, где наиболее долгоживущим является ^{228}Ra с периодом полураспада, равным 5,75 года, равновесие будет наблюдаться всего через 40 лет (с точностью до 1 %).

При геохимических исследованиях обычно используют отношения активностей радионуклидов, генетически связанных между собой в одном ряду распада:

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}, ^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}, ^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}, ^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} \text{ и др.}$$

Степень неравновесности обычно определяется по соотношению активностей дочернего (A_d) и материнского (A_M) радионуклидов. Так как при радиоактивном равновесии активности всех членов ряда равны между собой, то $A_d/A_M = 1$.

В зависимости от соотношения периодов полураспада материнского T_M и дочернего T_d может встречаться несколько вариантов изменения их активностей (Титаева, 2000):

1. $T_M < T_d$. Материнский радионуклид распадается быстрее, чем дочерний. В этом случае равновесие наступить не может, если материнский радионуклид изолирован и не подкреплён предыдущим, более долгоживущим членом ряда. Активность материнского радионуклида при этом уменьшается в соответствии с уравнением $N = N_0 \exp(-\lambda t)$. Примером может служить следующая пара: ^{234}Th (24 дня) – ^{234}U (244 тыс. лет).

2. $T_M > T_D$. Если период полураспада материнского радионуклида соизмерим или несколько больше периода полураспада дочернего, то с течением времени активность дочернего возрастет до состояния подвижного равновесия с материнским. Затем их активности, равные между собой, будут уменьшаться в соответствии с T_M . Примером может служить пара ^{228}Ra (5,75 года) – ^{228}Th (1,9 года).
3. $T_M \gg T_D$. Чаще используются пары, где период полураспада материнского (например, родоначальника ряда) много больше дочернего радионуклида. В этом случае через $10T_D$ (с точностью до 0,1 %) наступает вековое равновесие, описываемое приведенным выше уравнением. В природных системах редко встречаются случаи, когда присутствует только материнский радионуклид, а дочерние полностью отсутствуют. Обычно некоторое их количество находится в системе вместе с материнскими атомами, хотя чаще $A_D \neq A_M$.

Радиоактивное равновесие в данном ряду распада считается нарушенным, если соотношение между членами ряда не удовлетворяет приведенному выше выражению, а отношения активностей отдельных радионуклидов не соответствует единице (Титаева, 2005). В открытой системе радиоактивное равновесие может быть нарушено в результате перемещения атомов одних членов ряда относительно других из системы либо в систему. При этом перемещение атомов должно происходить на расстояние, превышающее размер системы, и за время, более короткое, чем то, которое необходимо для восстановления равновесия. Нарушение радиоактивного равновесия является результатом геохимической дифференциации членов одного ряда, где одни из них оказываются в данных условиях более подвижными, чем другие. Важнейшими процессами, приводящими к такой дифференциации, являются процессы растворения и осаждения, которые локализуются на границе раздела жидкой и твердой фаз. Однако подобные процессы нередко могут возникать также и на границах газ/твердое вещество и газ/жидкость.

Существуют три основные группы факторов, приводящие к нарушению радиоактивного равновесия в рядах распада (Титаева, 2005):

- различие химических свойств элементов, изотопами которых являются исследуемые радионуклиды;
- свойства элементов, связанные с радиоактивностью;
- физико-химические условия окружающей среды.

Исключительно химическими свойствами членов рядов распада обусловлено геохимическое поведение лишь наиболее долгоживущих и распространенных в природе родоначальников рядов: ^{238}U и ^{232}Th , концентрации которых сопоставимы с концентрациями большинства микроэлементов. Геохимия остальных членов рядов при равных физико-химических условиях среды обусловлена как их химическими особенностями, так и факторами, связанными с радиоактивностью: а) происхождением из того

или иного родоначальника ряда; б) скоростью радиоактивного распада (или накопления); в) энергией радиоактивной отдачи; г) концентрацией и зависимостью от присутствия носителей.

Обычно нарушения радиоактивного равновесия наблюдаются на границе раздела двух фаз, т. е. на границе двух систем. В природе часто такие условия создаются при взаимодействии природных вод, циркулирующих по порам и трещинам, с горными породами, рыхлыми осадками или почвами. В зависимости от состава растворенных в воде ионов, величин рН и Eh одни дочерние нуклиды могут оказаться более растворимы, чем другие. В результате селективного выщелачивания произойдет дифференциация радионуклидов, принадлежащих к одному ряду распада. Жидкая фаза окажется обогащенной наиболее растворимыми членами ряда; твердая фаза, напротив, будет испытывать их дефицит. В результате и горные породы, и циркулирующие по ним воды будут характеризоваться нарушением радиоактивного равновесия в рядах распада. Процессы селективного осаждения радионуклидов из природных вод и последующей их адсорбции на твердой фазе также являются механизмами, способствующими нарушению радиоактивного равновесия среди членов одного ряда.

Рассмотрим некоторые примеры (Титаева, 2000).

- При выветривании горных пород природные воды будут окислять атомы урана, находящиеся на поверхности минеральных зерен, и переводить их в раствор. При этом дочерние атомы изотопов тория (^{234}Th и ^{230}Th), обладающие существенно меньшей растворимостью, в значительной степени останутся на месте. В результате горные породы в зоне выветривания и особенно почвы приобретают неравновесные отношения активностей с избытком ^{230}Th ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \geq 2,0$), а воды, напротив, характеризуются относительным дефицитом ^{230}Th ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \leq 0,5$).

- В океанической воде ^{238}U и ^{234}U находятся в растворе в составе устойчивых карбонатных комплексов, а образующийся из ^{234}U дочерний радионуклид ^{230}Th будет адсорбироваться на взвешенных частичках или осаждаться с гидроксидами железа, обогащая таким образом донные осадки. В результате радиоактивное равновесие оказывается нарушенным и в воде, и в осадках.

- Примером иной геохимической обстановки может служить взаимодействие подземных вод с водовмещающими породами в зоне контакта с углеводородными залежами, создающими резко восстановительные условия. В этих условиях окисления атомов урана не происходит и переход их в воду ничтожно мал. В то же время дочерний ^{226}Ra легко выщелачивается из горных пород и весьма устойчив в растворе в хлоридных бессолевых барийсодержащих рассолах. В итоге радиоактивное равновесие на контакте *порода – вода* резко нарушается, а отношение активностей $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ в рассолах может достигать 10^2 – 10^4 .

Различная подвижность дочерних и материнских атомов хорошо видна на примере пар изотопов одного и того же элемента, не отличающихся по химическим свойствам: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ и др. При выщелачивании горных пород или продуктов их разрушения в раствор легче будут переходить дочерние изотопы по сравнению с материнскими. Для природных вод в зоне активного водообмена типичные величины отношений активностей изотопных пар обычно больше равновесного значения (единицы), а для горных пород – меньше. Причиной различия подвижности изотопов одного и того же элемента при взаимодействии в системе вода – порода служит происхождение дочерних продуктов в результате радиоактивного распада в отличие от материнских, поступивших в минерал при его кристаллизации. Основным механизмом, определяющим эту подвижность, – альфа-отдача, которую испытал дочерний атом. В соответствии с законом сохранения импульса вновь образовавшееся в результате альфа-распада дочернее ядро приобретает энергию радиоактивной отдачи $E_{\text{отд}}$, которая во столько раз меньше энергии β -частицы E_{α} , во сколько раз его масса $M_{\text{отд}}$ больше массы β -частицы M_{α} (Несмеянов, 1978).

Например, при распаде ^{232}Th , обладающего минимальной энергией β -частиц ($E_{\alpha} = 4,0$ МэВ) среди представителей всех трех рядов, образуется ядро ^{228}Ra . Оно приобретает энергию отдачи 70 кэВ, которая достаточна, чтобы пройти в кристаллической решетке минерала расстояние около 200 Å (Osmond, Cowart, 1982). Для радиоактивных рядов суммарный путь радионуклида будет определяться числом предшествующих альфа-распадов.

Подвижности дочерних радионуклидов способствует тот факт, что атомы отдачи, перемещаясь в решетке минерала, покидают структурную позицию, которую занимали материнские атомы, и становятся примесными атомами. Попадая на грани минеральных зерен или в микротрещины, они легче подвергаются выщелачиванию. Кроме того, нарушенная структура решетки вдоль трека атома отдачи благоприятна для проникновения поровых вод и развития вторичных процессов.

В некоторых случаях радиоактивное равновесие нарушается между двумя твердыми фазами. Например, диффузия радона из зерен циркона во вмещающую породу, облегченная за счет радиоактивной отдачи, будет приводить к накоплению радиогенного свинца за пределами рассматриваемой системы, которой является кристалл циркона. Это, в свою очередь, приведет к омолаживанию возраста цирконов, которое возникает не в результате термодиффузии атомов свинца, а за счет диффузии отдачи радона.

В практике геолого-разведочных работ особое значение имеет радиоактивное равновесие между ураном и радием и ураном, торием и конечными продуктами распада – изотопами свинца.

2.2. Распространенность радиоактивных элементов

2.2.1. «Всюдность» радиоактивных элементов

Имеющиеся данные о распространённости радиоактивных элементов в объектах материального мира свидетельствуют, что они присутствуют в тех или иных количествах повсеместно. И не случайно, что эти элементы были названы В.И. Вернадским «всюдными».

Явление радиоактивности, открытое французским учёным Анри Беккерелем в 1886 году, и носители этого свойства – радиоактивные элементы – играли, играют и, несомненно, будут играть весьма важную роль в науках о Земле как в теоретическом, так и прикладном аспектах.

Открытие этого явления и их носителей позволило решить ряд фундаментальных вопросов:

- доказать брэнность существования химических элементов – превращение одних атомов в другие (изотопная геохимия), определить возраст природных образований (абсолютная геохронология);
- установить один из главных источников тепла (радиогенное тепло планеты);
- всеобщая распространённость радиоактивных элементов («всюдность» по В.И. Вернадскому), определенные их отношения между собой позволяет использовать их в качестве важных геохимических маркеров различных геологических и геохимических процессов.

Выявленный закон радиоактивного распада позволил, в конечном итоге, определить время нуклеосинтеза (по модели внезапного нуклеосинтеза) – $6,4 \times 10^9$ лет; образования Солнечной системы и планеты Земля – $4,55 \times 10^9$ лет (Озима, 1990), возраст пород, руд и минералов. Если на первых порах развития ядерной геохронологии существовали грубые методы (калий – аргоновый, уран – свинцовый, гелиевый и др.), которые имели значительное ограничение и существенные ошибки в определении возраста, то со временем, с появлением новой лабораторной базы, с уточнением констант радиоактивного распада появились более современные рубидий-стронциевый, самарий-неодимиевый и др. методы геохронологии, позволяющие определять достаточно точно и с незначительной относительной ошибкой возраст природных объектов.

Энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде (U^{238} – 0,94 Вт/г; Th^{232} – 0,26 Вт/г; K^{40} – 0,29 Вт/г и т. д.), играет важную роль в тепловом балансе планеты («радиогенное тепло»). По подсчётам М. Озимы (1990), за 4,5 млрд лет существования Земли выделено 1×10^{31} Дж.

«Всюдность» радиоактивных элементов в материальном мире на сегодняшний день убедительно доказана. Сегодня в любом справочнике или энциклопедии по геофизике и геохимии нам будут предложены оценочные уровни содержания радиоактивных элементов, а также радиоактивных изотопов стабильных химических элементов.

Анализ средних содержаний и неоднородностей распределения урана и тория в минеральном веществе различных уровней его организации нашей планеты позволил А.А. Смыслову (1974) сделать вывод о том, что от минералов к земным оболочкам постепенно сужается диапазон радиоактивности и усиливается связь радиоактивных элементов с главными петрогенными компонентами: кремнием, кислородом, калием и др. (рис. 2.4, табл. 2.4).

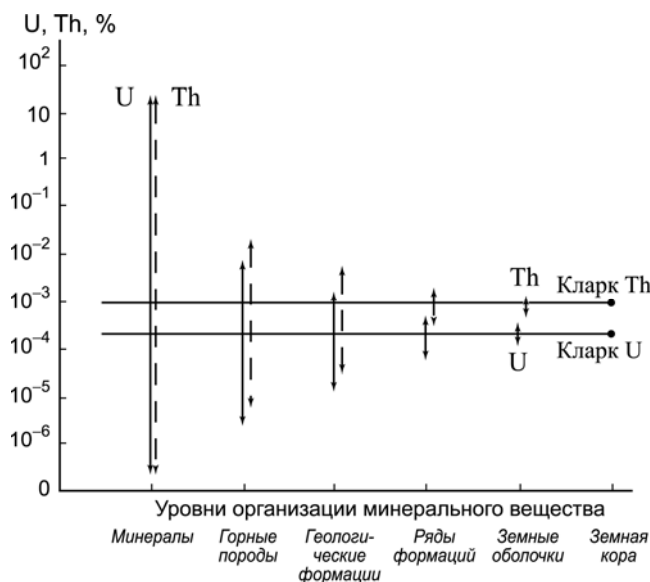


Рис. 2.4. Диапазоны содержания урана и тория в веществе земной коры разных уровней организации

Таблица 2.4

Уровни организации вещества литосферы, их радиогеохимическая характеристика и цель изучения

Уровни организации	Содержание урана и тория, %	Связь с петрогенными компонентами	Некоторые решаемые вопросы
Минеральный	$n \times 10^{-7} - 10n$	Отсутствует	Изучение формы нахождения урана и тория. Оценка руд
Породный	$n \times 10^{-5} - n \times 10^{-2}$	Средняя (SiO_2 , K_2O , СОРГ и др.)	Выделение геохимически специализированных комплексов
Формационный (формации и ряды формаций)	$n \times 10^{-5} - n \times 10^{-4}$	Сильная (SiO_2 , K_2O)	Выделение геохимических эпох (формации) и провинций (ряды формаций)
Оболочечный	$n \times 10^{-4}$	Прямая функциональная (SiO_2 , K_2O)	Определение кларка элементов и изучение вертикальной зональности земной коры

Среди большого разнообразия минералов земной коры в зависимости от уровня их радиоактивности можно выделить шесть групп (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Классификация гипогенных и гипергенных минералов по степени их радиоактивности

Группы минералов	Минералы	Уровень содержания, % по массе		Th/U	Кларк концентрации	
		U	Th		U	Th
Максимально радиоактивные (собственно урановые и ториевые минералы)	Гипогенные: уранит, настуран, торанит и др.	56–85	20–40	< 0,01 (урановые), 40–80 (ториевые)	> 10 000	> 10 000
	Гипергенные: отенит, торбернит, шрекингерит и др.	40–60	< 0,01	< 0,001	> 10 000	–
Высокорadioактивные (редкие акцессории felsических пород)	Цирколит, циркон, ториевый ортит	$400 \div 2\,000 \times 10^{-4}$	$400 \div 2\,000 \times 10^{-4}$	< 1	100–1 000	10–100
	Ортит, монацит	$600 \div 2\,000 \times 10^{-4}$	$10\,000 \div 30\,000 \times 10^{-4}$	> 10	100–1 000	100–1 000
Повышенно-радиоактивные (наиболее распространенные акцессории)	Сфен, апатит, магнетит	$10 \div 100 \times 10^{-4}$	$30 \div 200 \times 10^{-4}$	2–5	5–30	2–15
Нормально радиоактивные (второстепенные породообразующие минералы)	Биотит, роговая обманка	$4 \div 8 \times 10^{-4}$	$8 \div 18 \times 10^{-4}$	1,5–2,3	2–3	1–2
Слаборadioактивные (главные минералы felsических пород)	Кварц, калиевый полевой шпат, кислые плагиоклазы	$1 \div 3 \times 10^{-4}$	$2 \div 8 \times 10^{-4}$	1,8–4,5	0,5–1	0,2–0,5
Низкорadioактивные (минералы felsических пород)	Пироксен, основные плагиоклазы	$\leq 0,1 \div 1,0 \times 10^{-4}$	$\leq 0,1 \div 1,0 \times 10^{-4}$	2–5	< 0,2	< 0,2

Наиболее распространённые в литосфере породообразующие и акцессорные минералы главных типов магматических, метаморфических и осадочных пород по степени их радиоактивности объединяются в четыре группы:

- 1) слаборadioактивные главные породообразующие, преимущественно силикатные минералы (кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклаз, нефелин);
- 2) породообразующие, преимущественно меланократовые минералы с нормальной или слабоповышенной радиоактивностью (биотит, амфиболы, пироксены);
- 3) повышенно-радиоактивные главные (наиболее часто встречающиеся) акцессорные и рудные минералы (apatит, эвдиалит, флюорит, ильменит, магнетит и др.);
- 4) высокоradioактивные более редкие акцессорные минералы (сфен, ортит, монацит, циркон, лопарит и др.).

Среди высокорadioактивных аксессуаров выделяются минералы с низким (менее 1–2) торий-урановым отношением (циркон, цитролит, сфен, иттриевый ортит) и высоким – более 15–20 (алланит – ортит, монацит, торрианит). По величине абсолютного содержания урана и тория в минералах интрузивных пород можно выделить минеральные ряды с возрастающей концентрацией радиоактивных элементов.

Граниты: Q → Or → Pl → Hb → Bt → Py → Mg → Fl → Ap →
→ Ep → Ti (?) → Sph → Zr → Ort → Mz;

Нефелиновые сиениты: Nef → Or → Eg → Art → Bt → Ti → Evd →
→ Ap → Zr;

Габброиды: Py → Hb → Pl → Ol → Mt → Bt → Ti → Ap → Zr;

Ультраосновные породы: Ol → Ens → Di → Shp → Гр,

где: Q – кварц; Or – ортоклаз; Pl – плагиоклаз; Hb – роговая обманка; Bt – биотит; Py – пироксен; Mg – магнетит; Fl – флюорит; Ep – эпидот; Ti (Sph) – титанит (сфен); Zr – циркон; Ort – ортит; Mz – моноцит; Nef – нефелин; Eg – эгирин; Art – арфедсонит; Evd – эвдиалит; Ap – апатит; Ol – оливин; Ens – энстатит; Di – диопсид; Shp – шпинель; Гр – гранит.

Как видно из вышеизложенного, в процессе кристаллохимической дифференциации в глубинных зонах земной коры существовали благоприятные условия для интенсивной миграции рассеянных элементов в расплаве, которая приводила к деконцентрации урана и тория в одних минералах (по отношению к расплаву) и к концентрации в других, преимущественно в аксессуарах. Это обусловило резкое контрастное распределение урана и тория в породах, при котором содержание элементов в минералах с крайними значениями радиоактивности отличается в 1 000 раз.

Содержание урана и тория в одних и тех же минералах интрузивных пород разного состава неодинаково и зависит от целого ряда факторов: особенностей кристаллохимической дифференциации, содержания урана и тория в расплаве, наличия редкоземельных элементов и т. д. Существенно различаются и ряды минералов, упорядоченные по степени их радиоактивности.

Вместе с тем, для всех типов интрузивных пород существуют некоторые общие закономерности распределения урана и тория по минералам. Так, в гранитоидах, сиенитах, габбро, перидотитах и других глубинных магматических образованиях минимальные количества радиоактивных элементов устанавливаются в наиболее распространённых (для данного типа пород) породообразующих минералах, а максимальные – в самых редких аксессуарных. Таким образом, чем больше распространённость минерала в интрузивной породе, тем меньше в нём содержание урана и тория.

А.А. Смыслов и Е.В. Плющев (1972) обращали внимание, что полученные ряды по увеличению содержания радиоактивных элементов имеют хорошую сходимость с рядами минералов, построенными по относительной величине удельной минералообразующей работы (рис. 2.5).

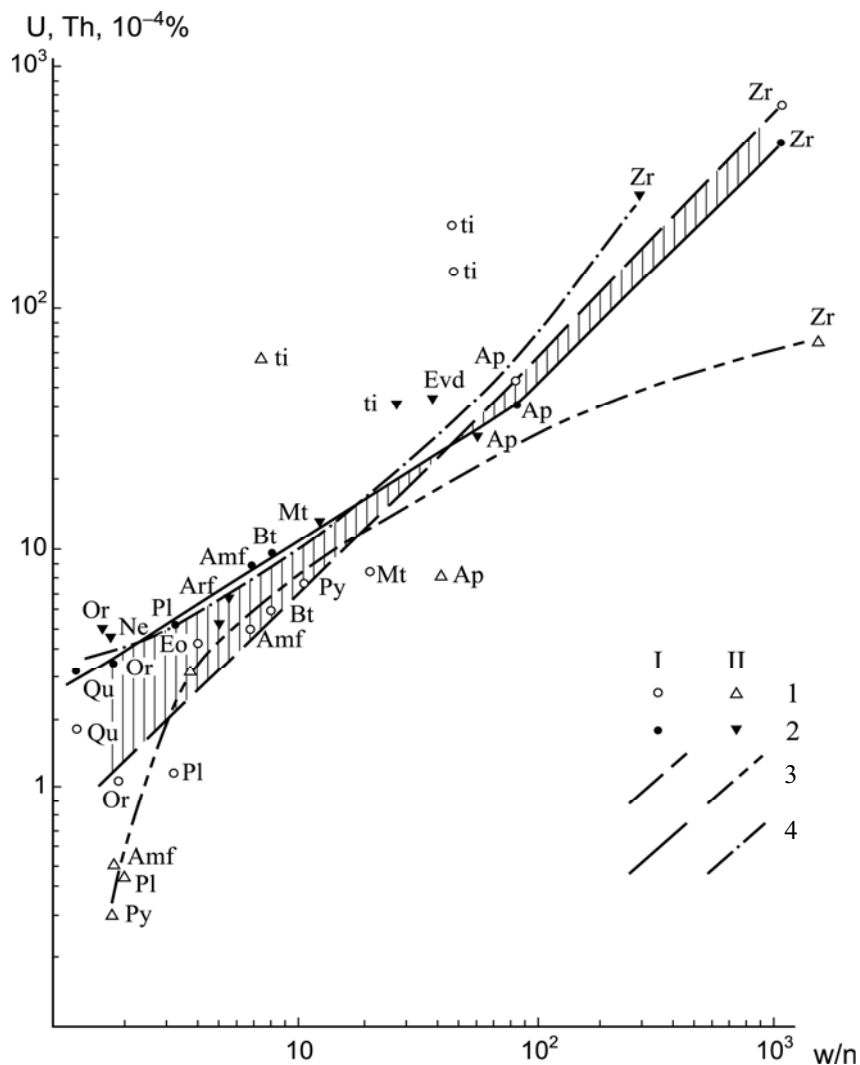


Рис. 2.5. Корреляционная зависимость между содержанием урана и тория в минералах и значением удельной минералообразующей работы W/n (составили Е.В. Плющев и А.А. Смыслов).
 Минералы: I – гранитоидов; II – габброидов.
 Содержание: 1 – урана; 2 – тория.
 Линия соотношений W/n и содержания элементов; 3 – урана; 4 – тория

Среди минералов осадочных пород наименьшей радиоактивностью отличаются галоиды (сильвин, галит), сульфаты (гипс, ангидрит, барит), карбонаты (кальцит). Несколько выше содержание урана и тория в некоторых слоистых алюмосиликатах коры выветривания (алунит, каолинит), а также в бокситах и гидроокислах железа (гетит). Для некоторых из них (алунит, каолинит) характерно высокое торий-урановое отношение (5–10 и больше).

Что касается минералов скарнового и гидротермального процессов, их радиогеохимическая характеристика, например карбонатов, зависит как от физико-химических параметров процессов, так и геохимической специали-

зации флюидов и металлогенических особенностей блоков земной коры, в которых протекают процессы рудообразования (Рихванов, 2002 и др.).

На основании изучения радиогеохимических особенностей осадочных, метаморфических и магматических пород разных геоструктурных зон в составе литосферы выделяются радиогеологические слои (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Радиогеологическая характеристика слоев земной коры

Слой	Мощность, км	Породы	Радиоактивность	U, 10 ⁻⁴ %	Th, 10 ⁻⁴ %	K, %
Осадочный	2–10	Слаб метаморфизованные осадочные	Нормальная или слабопониженная	2–3	10–15	2–3
Гранитно-метаморфический	5–15	Мегматические и метаморфические зеленосланцевой, эпидот-амфиболитовой фаций преимущественно кислого состава	Повышенная	4–5	15–20	3–4
Андезитометаморфический (диоритовый)	5–10	Мегматические высшей амфиболитовой и низшей гранулитовой фаций и мигматит-плагиигранитовых комплексов	Пониженная	1–2	5–8	1–2
Гранулитобазитовый (базальтовый)	5–10	Интенсивно метаморфизованные глубинные (пироксеновые гнейсы, эклогиты метаморфического происхождения) и продукты анатектоидной гранитизации (чарнокиты)	Низкая	0,1–1,0	1–3	0,5–1,0

Среднее содержание радиоактивных элементов и мощность зон оценены на основе непосредственного изучения радиоактивности метаморфических толщ разных горизонтов земной коры, вскрытых эрозией на отдельных участках докембрийских складчатых областей. Радиоактивные свойства нижележащих подкоровых зон верхней мантии определить значительно труднее, это может быть сделано лишь косвенно на основе тех или иных предположений о её составе.

Считается, что вещество верхней мантии тождественно по составу каменным метеоритам или ультраосновным породам. В последние годы, благодаря развитию высокочувствительных ядерно-физических методов анализа, получены надежные данные о содержании урана, тория и калия в этих образованиях (табл. 2.7). Содержание радиоактивных элементов в метеоритах и ультраосновных породах глубинного (подкорового) происхождения на несколько порядков ниже того количества урана и тория, которое свойственно большинству осадочных, метаморфических и магматических пород земной коры.

Содержание радиоактивных элементов в метеоритах и ультраосновных породах

Метеориты, породы	K, %	U, 10 ⁻⁴ %	Th, 10 ⁻⁴ %	Th/U
Железные	–	0,00001-0,01	0,00001	–
Железокаменные				
Палласиты	–	0,01	0,02	2
Мезосидериты	–	0,01	–	–
Каменные				
Хондриты	0,07	0,0132	0,0356	2,7
Ахондриты	0,05	0,0150	0,0444	2,7
Среднее для каменных метеоритов	0,06	0,014	0,04	2,7
Магматические ультраосновного состава				
Перидотиты, пироксениты	0,19	–	–	–
Дуниты	0,025	0,004	0,012	3,0

2.2.2. Кларки радиоактивных элементов

Кларки – необходимый инструмент прогнозно-минерогенических и поисковых геохимических исследований. Проблема оценки кларков редких и рассеянных элементов, к которым относится уран и торий, в геохимии и минерогении по-прежнему остается одной из наиболее сложных и актуальных задач. Сложность ее решения заключается не только в сложности анализа этих элементов в породах с низким их содержанием в большинстве пород, но и в сложности учета массы и разнообразия всех типов горных пород, участвующих в строении литосферы.

Проблема кларков есть часть проблемы распределения элементов. Поэтому рационально рассматривать кларки нескольких видов. При их типизации необходимо учитывать характеристику и масштаб оцениваемого объекта. Следуя взглядам А.А. Беуса (1972, 1981), Ю.А. Ткачева и Я.Э. Юдовича (1975), мы будем рассматривать глобальные кларки так, как было предложено А.Е. Ферсманом, а именно: «кларк – это среднее содержание элемента в земной коре или ее части». Региональные и более крупномасштабные средние содержания, следуя рекомендациям А.А. Беуса, будем именовать региональными и локальными параметрами.

Не рассматривая тонкости методов оценки кларков, отметим, что основной способ оценки – это расчет средневзвешенных содержаний по типам пород. Однако не всегда возможны прямые определения содержаний (нижняя и верхняя мантия, нижняя часть континентальной коры и др.). В этом

случае используются модельные расчеты, основанные на той или иной модели строения геосферной оболочки.

Наиболее новые оценки кларков урана и тория выполнены Тейлором и Мак-Ленноном (1985). Для верхней континентальной земной коры самые последние оценки опубликованы в 2002 году Н.А. Григорьевым (табл. 2.8).

Таблица 2.8

*Содержание урана и тория в хондритах и в оболочках литосферы
(по Тейлору, Мак-Леннону, 1985)*

Исследуемые объекты	Содержание, г/г		Th/U
	U	Th	
Хондрит	0,0122	0,0425	3,5
Примитивная мантия	0,018	0,064	3,6
Океаническая кора	0,1	0,22	2,2
Нижняя континентальная кора	0,28	1,06	3,8
Верхняя континентальная кора	2,8	10,7	3,8
Континентальная кора	0,91	3,5	3,8
Архейская кора	0,75	2,9	3,9
Верхняя часть архейской коры	1,5	5,7	3,8
Верхняя часть континентальной коры*	2,5	9,3	3,7

Примечание: * – по Н.А. Григорьеву, 2002.

Отчетливо видна динамика изменения содержания радиоактивных элементов от мантии до верхней части земной коре, выраженная в последовательном увеличении концентрации урана и тория снизу вверх. Процессы дифференциации вещества, обуславливающие формирование земной коры ведут к обогащению радиоактивными элементами верхних горизонтов литосферы. Отсюда следует и другой вывод, подтвержденный многочисленным фактическим материалом о том, что магматическая дифференциация вещества сопровождается закономерным накоплением урана и тория от ранних дифференциатов к поздним.

Анализ этих данных также показывает, что для всех оболочек типично достаточно выдержанное торий-урановое отношение, что указывает на отсутствие фракционирования этих элементов в процессе глобальной дифференциации вещества Земли.

Исключение составляет океаническая кора (табл. 2.8). При оценке ее состава доминирует компонент базальтов типа MORB (Тейлор, Мак-Леннон, 1985). Как отмечают авторы работы, эта простая картина осложняется рядом факторов. Во-первых, при расчете состава океанической коры сложно оценить масштабы плоскогорий или подводных гор, скрытых на океаническом дне. Если они сложены в основном щелочными базальтами, то в оценках общего состава океанической коры может быть существенный недостаток количества литофильных элементов с большим ионным радиусом, вовлеченных при субдукции. Вторая проблема – это взаимодействие воды с базальтами океанической коры. Этот процесс является главным геохимическим фактором перераспределения элементов. Так, большое количе-

ство урана адсорбируется на измененном океаническом базальте. Следует заметить, что какой-либо один из этих факторов или оба вместе оказывает очевидное влияние на состав радиоактивных элементов в океанических базальтах. На это указывает резко пониженное торий-урановое отношение в оценках, принятых для океанической коры, по сравнению с выдержанными отношениями для других горизонтов литосферы.

Анализ имеющихся оценочных данных об уровнях накопления урана и тория в оболочках литосферы (табл. 2.8), а также в веществе Солнечной системы (табл. 2.9), показывает, что процесс образования планет Солнечной системы, в том числе Земли, формирование их химического и изотопного состава определяются космохимическими и космическими ядерными процессами, приводящими к синтезу радиоактивных изотопов, распад которых обуславливает существование широкой гаммы стабильных элементов (Pb, He, Sr, Ca и др.).

Таблица 2.9

Оценочные содержания урана и тория в материальных объектах Космоса и планетных систем

Космические тела	Th	U	Th/U	Источник информации
Солнечная система в целом	0,034	0,009	3,7	Andersen et. al., 1982 (по М. Озима, 1990)
Солнечная система в целом	0,069	0,042	1,6	Справочник физических констант горных пород, 1968
Метеорит	0,026	0,08	3,3	
Тектиты	~9,0	~2,0	4,5	
Хондриты	0,026	0,0075	3,5	
Углистые хондриты	0,0425	0,0122	3,5	Тейлор, Мак-Леннон, 1988
Лунная кора	1,9	0,5	3,8	Булашевич и др., 1975
Лунный грунт	1,1–1,5	0,3–0,4	3,9	Tatsumoto Mitsunobu, 1973
Материковые регионы Луны	0,9	0,24	3,8	Taylor, 1976
Луна и лунные породы	0,210	~0,059	3,6	Ganapathy et. al., 1974 (по М. Озима, 1990)
Планета Земля в целом	0,065	0,018	3,6	Ganapathy et. al., 1974 (по М. Озима, 1990)

Существует несколько гипотез нуклеосинтеза, главными из которых являются следующие (Войткевич, 1959; Лаврухина, 1953; Собонович, 1970; Озима, 1990; и др.):

1. Тяжелые, в том числе и радиоактивные, элементы образовались при одноактном процессе взрыва (вспышки сверхновых звёзд) в результате интенсивного развития ядерных реакций синтеза примерно 5–7 млрд лет назад. С момента однократного и сравнительно кратковременного (< 100 сек) процесса возникновения радиоактивных ядер, при котором сформировался сходный изотопный состав средних и тяжёлых элементов в разных частях Вселенной, происходит необратимый и направленный распад радиоактивных изотопов с определённой и постоянной скоростью.

2. Нуклеосинтез в пределах нашей Галактики происходил непрерывно в течение 10–20 млрд лет и закончился 5 млрд лет назад.
3. Смешанная гипотеза, в соответствии с которой предполагается совместное участие одноактного и эволюционного процессов синтеза изотопов.

Как видно из всего вышесказанного, в решении проблемы происхождения элементов важное значение имеют данные о содержании и изотопном составе радиоактивных элементов и продуктов их распада в геологических образованиях, а также космических объектах, особенно в телах, доступных для непосредственного изучения (главным образом метеоритах). Для оценки сравнительного баланса радиоактивных ядер в разных оболочках нашей планеты, следует остановиться на двух общепринятых в геологии положениях, которые служат основой разного рода геологических гипотез о внутреннем строении, составе и эволюции Земли.

1. Вещество верхней мантии (по крайней мере, до образования земной коры) по составу тождественно каменным метеоритам.
2. Обогащение литофильными, особенно радиоактивными элементами горных пород, слагающих земную кору, обусловлено физико-химическими процессами дифференциации вещества верхней мантии в результате её селективного плавления, дегазации и т. д.

Вследствие радиоактивного распада не только сокращается распространённость урана, тория, калия-40 и других радиоактивных элементов, но изменяется со временем и их соотношение. В частности, существенно уменьшаются отношения изотопов $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ из-за большой разницы их периодов полураспада.

На основании сравнительной оценки содержания урана, тория и калия в земной коре и верхней мантии, исходя из представлений о дегазации и выплавлении вещества подкорковых зон, А.А. Смыслов рассчитал ориентировочную мощность слоя мантии, из которого должны быть вынесены необходимые для концентрации в разных слоях земной коры количества урана и тория. Получилось, что суммарная мощность верхней мантии, вещество которой ответственно за формирование радиоактивных зон земной коры, в несколько раз превышает её действительную мощность, установленную по геофизическим данным. Он сделал вывод, что нельзя объяснить чрезвычайно высокую концентрацию урана и тория в земной коре процессами выплавления и дегазации мантии, исходя из существующих предположений о её составе (Смыслов, 1974).

В связи с этим несоответствием возникает сомнение в правильности общепринятых представлений о составе и радиоактивности вещества верхней мантии и о процессах обогащения ураном, торием и калием земной коры в результате их постепенного перемещения снизу вверх. Эти противоречия могли бы быть ликвидированы при допущении, что формирование коровой оболочки, резко отличающейся по своим радиогеохимическим особенностям от глубинных зон, связано не только с процессами дифференциации верхней мантии. Следует учитывать первичные космические факторы образования земной коры и последующие геолого-геохимические процессы, механизм которых обусловлен не особенностями развития подкоркового субстрата, а спе-

цифическими радиоактивными, тепловыми и физико-химическими свойствами минерального вещества самой коры (Смыслов, 1974).

Решение этих проблем ждёт своих исследователей.

Оценочные содержания радиоактивных элементов известны по существу дела для всех объектов материального мира, что ещё раз подчёркивает гениальную мысль В.И. Вернадского о «всюдности» урана и тория. Они были, есть и будут везде. Об основных радиогеохимических параметрах компонентов природной среды и геосферных оболочках можно судить по составленным нами по многочисленным источникам диаграммам (рис. 2.6).

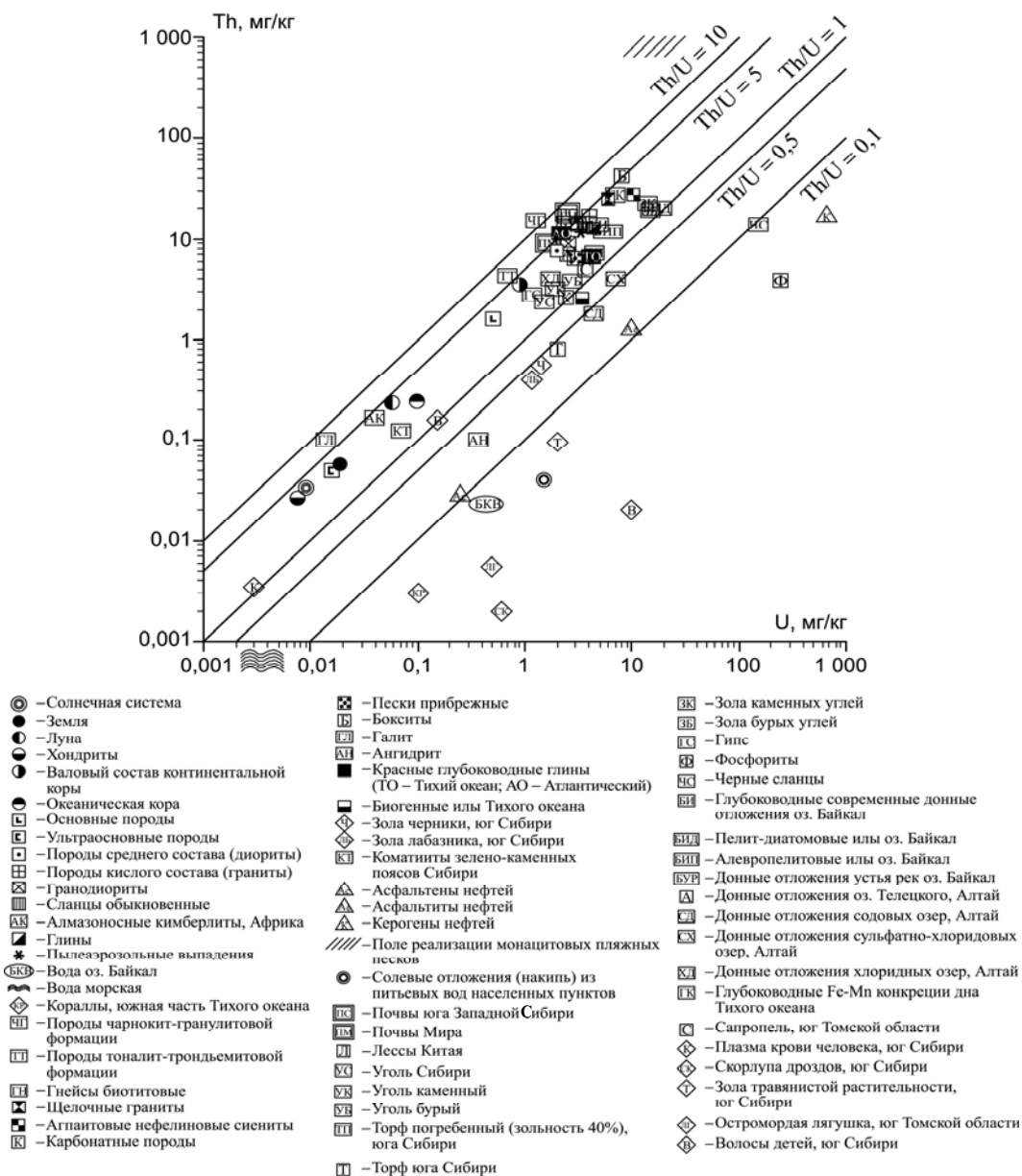


Рис. 2.6. Генерализованная схема радиогеохимических характеристик геосферных оболочек (по Л.П. Рихванову, 2004)

Следует особо отметить, что не только уровни накопления радиоактивных элементов в природных образованиях представляют интерес для исследователей. Прежде всего, в прикладном и теоретическом аспекте важным показателем является отношение валовых содержаний тория к урану (Th/U). Этот показатель, как свидетельствуют наши (Рихванов, 2002) и другие исследования (С. J. Allegre et. al.), являются чрезвычайно важным индикатором. Торий-урановое отношение, начиная от Солнечной системы в целом (Th/U = 3,72) до её планет и Луны (Th/U = 3,55), метеоритов (Th/U = 2,5–8,6), магматических образований различного типа, находится в чрезвычайно узком интервале величин (2,5–5, при преобладании 3,5–4,5), что заставляет предполагать существование общей закономерности в распространении тория и урана, определяющейся законами мироздания.

Эта система отношений выдерживается во многих горных породах, за исключением химических и органогенных типов осадков, продуктов метаморфизма и метасоматизма.

Этот показатель позволяет нам достаточно уверенно разделять породы магматогенного облика на магматические и метасоматические (Рихванов, 2002).

Нами установлено, что в большинстве типов почв это отношение также выдержано и находится в интервале 2,5–5 (Рихванов, 1997). Отклонение в ту или иную сторону свидетельствует о техногенной трансформации почв. Так, в зоне воздействия предприятий ядерно-топливного цикла оно существенно ниже 2,5 (Рихванов, 1997).

Ещё одним чрезвычайно важным показателем является отношение изотопов урана 238 к урану 235 ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$), который является физической константой и определяется на сегодняшний момент времени величиной 137,8. Отклонение от этого значения в ту или иную сторону свидетельствует о том, что либо происходили процессы ядерного деления с выгоранием U^{235} , как это, например, было на природных ядерных реакторах, функционировавших 2,5–3,0 млрд лет назад (месторождения урана Окло, Богомбо и др. в Африке), либо имеет место воздействие предприятий ядерно-топливного цикла, занимающихся разделением изотопов урана (Северск, Ангарск, Зеленогорск, Озёрск и др.) или другими видами деятельности, в том числе проведением ядерных взрывов, при которых происходит разделение или образование этих изотопов. Российскими (Рихванов, 1997) и американскими учёными (Coleman et. al.) показано, что это отношение в зоне такого влияния может изменяться от 1 до 500.

Несомненно, что исследования в этом направлении дадут ещё много информации.

2.2.3. Формы нахождения радиоактивных элементов в природных объектах

Изучение форм нахождения радиоактивных элементов по-прежнему остается одной из наиболее сложных задач радиогеохимии. Эта проблема актуальна в связи с необходимостью решения различных вопросов прогнозирования и поисков урановых месторождений, решения фундаментальных

проблем дифференциация вещества планеты, вопросов миграции и концентрирования вещества при формировании горных пород в эндогенных и экзогенных процессах.

Понятие о формах нахождения элементов введено в 1921 г. В.И. Вернадским (Вернадский, 1983). Он выделил четыре различных формы нахождения химических элементов в земной коре, не потерявшие своего значения для радиогеохимии и в настоящее время:

1. Молекулы и их соединения в минералах, горных породах, жидкостях и газообразных земных массах.
2. Нахождение химических элементов в живых организмах; автономные проявления живого вещества.
3. Нахождение элементов в кремнеалюминиевых магмах.
4. Состояние рассеяния химических элементов.

Эта классификация положена в основу современных представлений о геохимии элементов.

Заметим, что еще в 1915 г. в статье «О радиоактивных химических элементах в земной коре» он определил основные формы нахождения урана и тория в литосфере. Для урана это собственная минеральная форма, изоморфное вхождение в неурановые минералы и форма рассеяния. Кроме того, он отметил существование растворенной формы шестивалентного урана – уранил-иона и поглощение урана природными органическими веществами.

Для тория к минеральной форме нахождения, изоморфному вхождению в неурановые минералы и форме рассеяния В.И. Вернадский добавил коллоидные соединения в корах выветривания и гидrogели в водных источниках.

В.И. Вернадский обосновал значительную роль рассеянного урана и тория в земной коре.

Академик Л.В. Таусон, развивая учение В.И. Вернадского, предложил в общей массе минерального вещества горных пород различать минералы-концентраторы и минералы-носители того или иного элемента (Таусон, 1961).

Под минералами-концентраторами следует понимать минералы, концентрация элемента в которых больше его содержания в исследуемой породе. Для урана и тория минералами-концентраторами являются либо их собственные минералы, либо акцессории, в которые они входят в результате изоморфного замещения химических элементов близкого ионного радиуса (Zr, Hf, лантаноиды, Y и др.).

Минералы-носители – минералы, содержащие основную массу элемента в породе (> 50 % от его суммарного количества). Минералы-концентраторы могут быть одновременно и минералами-носителями.

Следует отметить, что В.И. Вернадский уже в период зарождения радиогеохимии выделил практически все основные формы нахождения урана и тория. В настоящее время к выделенным им типам добавлены (уточнены) формы соединения с органическим веществом (металл-органические комплексы, комплексные соединения типа хелатов и физическая сорбция), минералоиды (коллоидные минералы), наноминералы и кластеры.

Для магматических, гидротермально-метасоматических и метаморфических пород типична собственная минеральная форма нахождения урана и тория, форма изоморфного вхождения в неурановые минералы и рассеянная атомарная и молекулярная форма.

Для водных растворов типичная ионная и коллоидная форма в разных соотношениях.

В осадочных породах в равной мере присутствуют как формы, заимствованные у эндогенных образований, так и широко распространенные сорбционные и органо-минеральные формы нахождения.

Решение вопроса о формах нахождения радиоактивных элементов в природных объектах чрезвычайно сложная задача.

В первом приближении следует отметить следующие подходы:

1. Поминеральный баланс, связанный с выделением минералов, и определение в них радиоэлементов и последующего баланса. При этом необходимо помнить, что в минералах формы нахождения могут быть также самые разнообразные.

Например, в цирконе U^{+4} и Th^{+4} могут находиться в микротрещинах и образовывать собственные минеральные фазы (рис. 2.7).

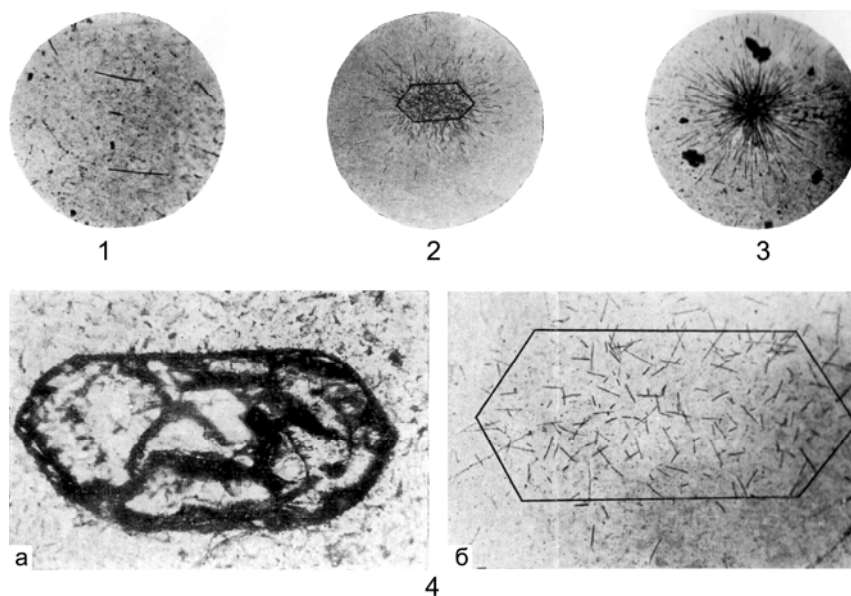


Рис. 2.7. Микрорадиография (по Л.В. Таусону, 1961):

1 – микрорадиография кварц-полевошпатового участка шлифа гранитоида. Темное – треки от выделения радиоактивных элементов, $\times 320$; 2 – микрорадиография акцессорного зерна (ограничено) граноторита, $\times 320$; 3 – микрорадиография точечного выделения радиоактивного минерала, $\times 320$; 4 – зерно циркона, $\times 320$; а – микрофотография зерна. Проходящий свет; б – микрофотография того же зерна. Темное – треки от выделения радиоактивного элемента

2. Методы микрорадиографии с использованием специальных фото-эмульсий, методов осколочной (f) и активационной радиографии.

Методы осколочной радиографии дают возможность определять пространственные особенности локализации урана с весьма высоким разрешением (рис. 2.8).

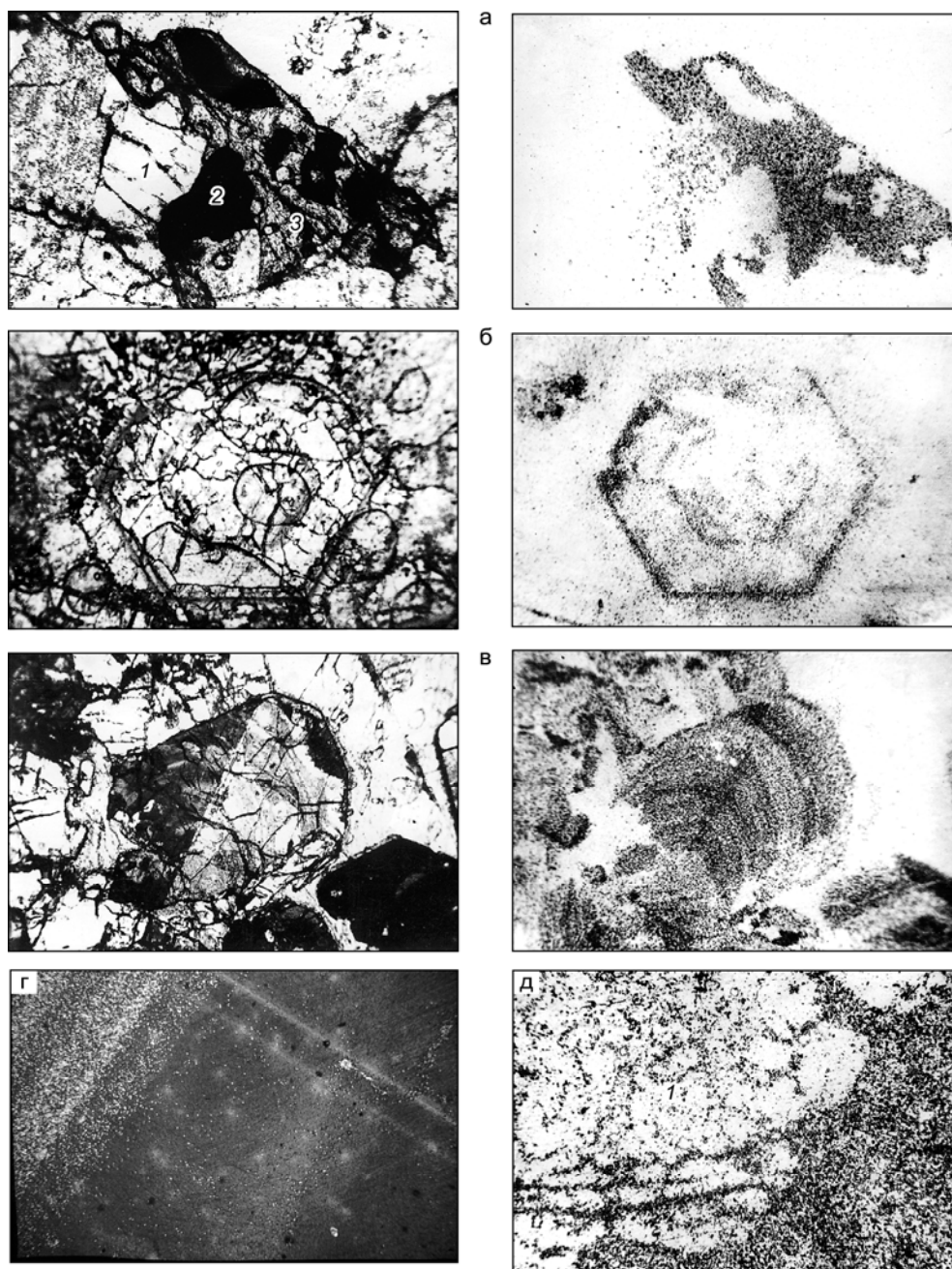


Рис. 2.8. Распределение урана в минералах-скарнах:
 а – апатит-магнетит-сфеновый агрегат; б – гранат; в – эпидот; г – везувиян;
 д – гранат-магнетитовый скарн; а–в – слева – минерал без анализатора;
 справа – f-радиография на лавсановой пленке. Поток нейтронов 10^{16} н \times см²/с;
 г–д – только детектор. Увел. 70

3. Косвенным методом, позволяющим говорить о подвижном (легко выщелачиваемом) и связанном, прочно удерживаемом в структуре минерала химическом элементе, являются методы выщелачивания различными реагентами. Например, для урана таковым является углекислый аммоний $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, который в литературе получил название метод Л.В. Таусона (1961).



Рис. 2.9. «Золотой фуллерен» Au_{16}
синтезирован в США

В последнее время в практику минералого-геохимических исследований для изучения форм нахождения внедряются методы электронной микрорадиографии (ЭМАР) и собственно электронно-микроскопические методы исследования с использованием микроскопов высокого разрешения, позволяющим диагностировать наноминералы, например Au и др. (рис. 2.9).

2.2.4. Форма переноса урана и тория в природных системах

Формы переноса урана и тория, как и большинства других элементов чрезвычайно разнообразны. По этой проблеме существует много различной литературы (А.И. Перельман, В.Л. Барсуков, Р.П. Рафальский, К.Г. Королёв, Ф.В. Чухров, А.А. Черников, Л.Н. Белова, И.Л. Ходаковский, Г.Б. Наумов, А.Г. Бетехтин и др.).

Предполагается, что в высокотемпературных процессах перенос U и Th осуществляется в формах фторидных, кремниевых, фосфатных и других соединений согласно с Zr, TR и другими геохимически близкими элементами.

В условиях гидротермальных процессов перенос урана, преимущественно, осуществляется в форме различных комплексных соединений, среди которых, как показывают исследования Г.Б. Наумова и др., преобладают карбонат-уранильные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{-2}$.

Появляется значительный объём информации о возможном переносе урана в виде металлоорганических комплексов. В экзогенных условиях для урана установлено значительное разнообразие форм его переноса: механическая взвесь; положительно заряженные катионы типа UO_2OH^+ (гидроксиуранил), $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n\text{OH}^{+4}$ (полиядерный ион), которые хорошо сорбируются на коллоидах и взвесьях; сульфат-уранильные комплексы в кислых растворах зоны окисления; уранил-гуматные формы переноса, существующие в гумидных ландшафтных зонах, и соединения с другими органическими кислотами;

комплексные уранил-карбонатные соединения типа $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и др. Именно эта форма – основная форма переноса, как показывают данные натурных и экспериментальных наблюдений и многочисленных термодинамических модельных расчётов (Р.М. Гаррелс, С.Л. Шварцев, Л.С. Евсева, М.Б. Букаты).

Многообразие форм переноса урана и тория, особенно в гидротермальных и экзогенных условиях, предопределяет и многообразие причин их осаждения, прежде всего обусловленных изменением физико-химических параметров (T^0 , P , pH , Eh и др.). В гидротермальных условиях это, прежде всего, механизмы восстановительных реакций, при взаимодействии растворов с сульфидными, углеродистым веществом и т. д., а также механизм вскипания растворов (эффект газирования) с выделением CO_2 (Г.Б. Наумов и др.).

В экзогенных условиях главными механизмами осаждения урана и сопутствующих ему элементов (Re, Se, Mo и др.) являются разнообразные геохимические барьеры, выделенные А.И. Перельманом и др.: окислительно-восстановительные, глеевые, испарительные и т. д.

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте сходство и различие химических свойств урана и тория.
2. Чем обусловлена более высокая подвижность урана, по сравнению с торием, в зоне гипергенеза?
3. В чем различие химических свойств урана и радия? К каким последствиям это может привести?
4. Что означает термин «коэффициент эманирования радона»?
5. Назовите стабильные изотопы – продукты распада урана и тория.
6. Какие виды излучения возникают при радиоактивном распаде?
7. В каких случаях может происходить спонтанное деление элемента?
8. Что означает термин «радиоактивное равновесие»?
9. В каком случае наступает «вековое радиоактивное равновесие»?
10. В каком случае радиоактивное равновесие наступить не может?
11. Причины нарушения радиоактивного равновесия.
12. Что понимается под термином «кларк»?
13. Как изменяется содержание урана и тория в процессе магматической дифференциации вещества?
14. Какие формы нахождения урана и тория известны?
15. Что понимается под терминами «минерал-носитель» и «минерал-концентратор»?

Глава 3 РАДИОГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Геохимия урана и тория в магматическом процессе

Геохимия радиоактивных элементов в магматическом процессе изучена наиболее полно. Установлены основные закономерности распределения урана и тория в основных типах пород, формы их нахождения, условия миграции и концентрирования.

В настоящее время составлены сводки по отдельным типам пород, а также выполнены оценки для магматических интрузивных и эффузивных пород в целом.

3.1.1. Содержание радиоактивных элементов в магматических породах

Общее представление о распределении урана и тория в основных типах магматических пород дают средние оценки их содержаний. Одна из последних оценок, использованная для расчета кларка урана и тория в верхней континентальной земной коре, представлена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Среднее содержание урана и тория в основных типах магматических горных пород (по Н.А. Григорьеву, 2002)

Горные породы	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Интрузивные:	3,2	14,0	4,4
ультрабазиты	0,001	0,004	4,0
сиениты	3,0	13,0	4,3
базиты	0,8	3,2	4,0
гранодиориты	2,7	9,9	3,7
граниты	3,9	18,0	4,6
Эффузивные:	1,4	4,4	3,1
основные вулканиты	0,86	2,7	3,1
средние вулканиты	1,1	4,1	3,7
кислые вулканиты	4,5	13,0	2,9

Анализ этих данных свидетельствует о том, что интрузивные магматические горные породы в целом существенно более радиоактивны, чем вулканогенные. К тому же для них характерно более высокое торий-урановое отношение. Достаточно выдержанное различие в торий-урановом отношении интрузивных и эффузивных разностей магматических пород требует

специального анализа. Эти различия выявились только в последнее время в результате новых оценок содержания элементов на основе современных аналитических данных. В более ранних сводках таких различий установлено не было (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Среднее содержание уран и тория в магматических горных породах
(по А.А. Смыслову, 1974, 1996)

Серия	Породы	Содержание элементов, г/г		Th/U
		U	Th	
Интрузивные породы				
Известково-щелочная	Ультраосновные: дунит, пироксенит и др.	0,03	0,08	2,7
	Основные: габбро, диабаз и др.	0,6	1,8	3,0
	Средние: диорит, кварцевый диорит	1,8	6,0	3,3
	Кислые:			
	гранодиорит	2,1	8,3	4,0
	плагиогранит	2,7	9,6	4,0
	биотитовый гранит	4,0	15,0	3,7
	лейкократовый аляскитовый гранит	7,0	40,0	5,6
Щелочная	Мельтейгит, меймечит, йолит	2,6	9,8	3,8
	Кимберлит (неалмазоносный)	2,6	8,8	3,4
	Кимберлит (алмазоносный)	3,2	16,3	5,1
	Сиенит	–	–	–
	Миаскитовый нефелиновый сиенит	4,1	7,2	1,8
	Агпайтовый нефелиновый сиенит	10,3	28,3	2,8
Эффузивные породы				
Известково-щелочная	Базальт, диабаз	0,7	2,3	3,2
	Андезит, андезитовый порфирит	1,2	4,0	3,3
	Дациит, дацитовый порфирит	2,5	10,0	4,0
	Липарит, кварцевый порфир	4,7	19,0	4,0
Щелочная	Трахибазальт	2,4	8,0	3,3
	Трахиандезит	3,5	15,0	4,2
	Трахит, трахилипарит	3–8	30–50	4–5

В магматических горных породах содержание урана и тория обнаруживает зависимость от вещественного (химического состава). Эта зависимость проявляется прежде всего в повышенной радиоактивности пород кислого состава с высоким содержанием SiO_2 и K_2O . Она наиболее характерна для радиогеохимии магматических пород, радиоактивность которых изучена наиболее детально. Для изверженных образований известково-щелочной серии (табл. 3.2) характерной особенностью является постепенное возрастание содержания урана и тория в ряду *ультраосновные – основные – сред-*

ние – кислые породы, пропорциональное росту содержания кремнезема и калия. При этом количество урана и тория в отдельных группах (типах) изверженных пород различается практически на порядок. Среди магматических образований известково-щелочной серии повышенное содержание урана и тория, превышающее кларк, характерно лишь для кислых пород (гранитов и липаритов).

Наиболее сложным является распределение урана и тория в гранитоидных породах (рис. 3.1), среди которых Л.В. Комлевым еще в 50-х годах XX века было выделено несколько радиогеохимических типов:

- 1) нормально радиоактивные граниты с близким к кларку содержанием урана и тория и средним торий-урановым отношением (2,5–4,5);
- 2) повышенно радиоактивные граниты при пониженном содержании урана ($\text{Th}/\text{U} > 6-10$). Подобного рода граниты часто приурочены к метаморфическим выступам, сложенным породами карбонатного состава;

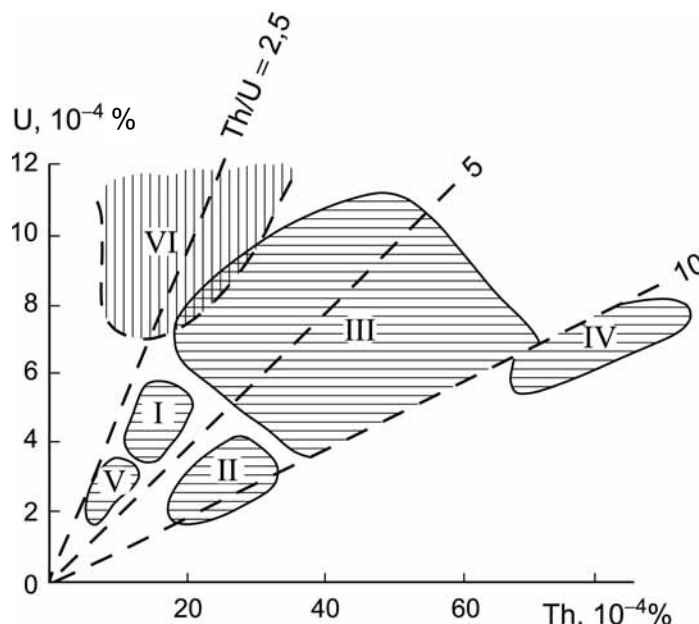


Рис. 3.1. Главнейшие радиогеохимические типы гранитов:

- I* – нормально радиоактивные граниты, $\text{Th}/\text{U} = 2,5-4,5$;
II – повышенно радиоактивные граниты, $\text{Th}/\text{U} = 6-10$; *III* – высокорadioактивные редкометалльные граниты, $\text{Th}/\text{U} > 5-10$; *IV* – высокорadioактивные ториеносные граниты, $\text{Th}/\text{U} > 10$; *V* – слаборадиоактивные плагиограниты, $\text{Th}/\text{U} < 2-5$;
VI – высокорadioактивные существенно ураноносные граниты эвгеосинклинальных (?) зон, $\text{Th}/\text{U} \sim 1-2$

- 3) высокорadioактивные лейкократовые граниты редкометалльного типа с повышенным содержанием урана, тория, бериллия, молибдена, вольфрама. Торий-урановое отношение в них изменяется в широких пределах. Наиболее распространены лейкократовые граниты с повышенным торий-урановым отношением (5–10);

- 4) высокорadioактивные существенно ториеносные аляскитовые граниты ($\text{Th}/\text{U} > 10$);
- 5) слаборадиоактивные граниты (гранодиориты, плагиограниты), богатые кальцием и натрием и бедные ураном и торием ($\text{Th}/\text{U} < 2-3$). В настоящее время среди слаборадиоактивных плагиогранитов установлены различия с повышенным торий-урановым отношением (>5) – гранодиориты и плагиограниты;
- 6) высокорadioактивные лейкократовые граниты эвгеосинклинальных (?) зон с пониженным торий-урановым отношением (1–2).

Наиболее резкая разница в радиоактивности отмечается между гранитами, богатыми кальцием, – плагиогранитами (от $(1,5-3,1) \times 10^{-4} \%$ до $(5-15) \times 10^{-4} \%$), и гранитами, бедными кальцием, с высоким содержанием калия (от $(4-10) \times 10^{-4} \%$ до $(20-50) \times 10^{-4} \%$).

Установлено, что в процессе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава уран накапливается в поздних дифференциатах. Этот факт согласуется с общей направленностью процесса накопления урана и тория от более основных разновидностей гранитов к более кислым и щелочным.

В вулканогенных породах известково-щелочной серии тенденция роста радиоактивности с увеличением кислотности пород проявляется еще отчетливее (Смыслов, 1974). Это связано с более устойчивым содержанием урана в однотипных по составу вулканогенных породах. Отмечается повышенное содержание урана и тория и несколько пониженная величина торий-уранового отношения в вулканических стеклах, по сравнению с раскристаллизованными разновидностями вулканитов. Для отдельных слабодифференцированных блоков континентальной части земной коры (Камчатка, Курилы) и океанических впадин типично пониженное содержание урана и тория и низкое значение торий-уранового отношения ($< 1-2$) в изверженных породах разного состава: базальтах, андезитах, дацитах (Смыслов и др., 1996).

Для вулканогенных пород отчетливо выражена та же тенденция, что установлена для магматических очагов гранитоидного состава: увеличение содержания радиоактивных элементов от ранних дифференциатов к поздним.

Магматические образования (интрузивные и эффузивные) с повышенной щелочностью характеризуются более высокой радиоактивностью по сравнению с близкими по кислотности породами известково-щелочной серии (табл. 3.2), что отмечается как в ультраосновных-щелочных породах (меймечитах, мельтейгитах и др.), так и в кислых (трахитах, трахилипаритах и др.). В щелочных породах нет прямой корреляционной зависимости между содержанием урана и тория, с одной стороны, и калия – с другой. Из петрогенных компонентов наиболее отчетливо проявляется связь радиоактивности с коэффициентом апаитности (рис. 3.2). Как правило, миаскитовые нифелиновые сиениты, по сравнению с апаитовыми, отличаются меньшим содержанием урана, и особенно тория.

Породы жерловой и субвулканической фаций более обогащены ураном и торием, чем образования покровных фаций. При прочих равных условиях в породах, обогащенных порфиоровыми выделениями, содержание урана и тория выше (Рихванов, 2002).

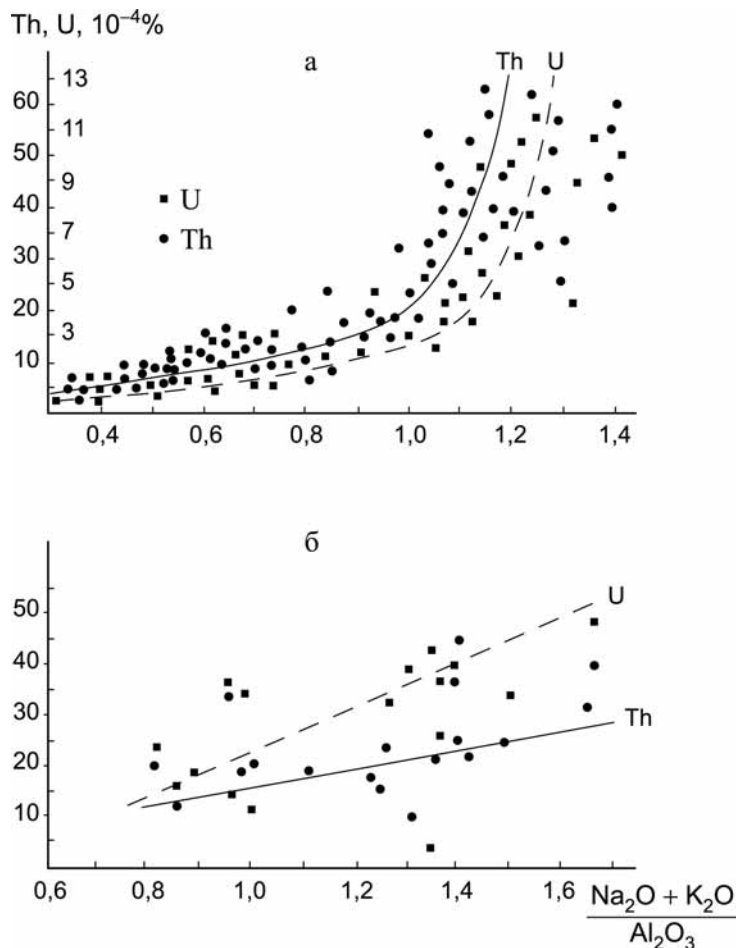


Рис. 3.2. Зависимость содержания урана и тория в щелочных породах от коэффициента алкаитности (по А.А. Смыслову, 1974).
Породы: а – докембрийские; б – фанерозойские

Среди магматических комплексов намечается несколько типов с содержанием урана выше критического уровня ($> (4,5-5) \times 10^{-4} \%$), для которого сохраняется прямая пропорциональная зависимость содержания элемента от содержания петрогенных компонентов (SiO_2 , K_2O и т. д.). Для таких пород характерно, как правило, высокое содержание легкоизвлекаемого урана, наличие свободных форм элементов, не включенных в кристаллические структуры породообразующих и акцессорных минералов.

Детальный анализ радиогеохимических особенностей магматических пород Алтае-Саянской складчатой области показал, что содержание урана и тория в различных интрузивных комплексах и вулканических сериях изме-

няется не только в связи с изменением кремнекислотности и щелочности, но и от одной тектонической структуры к другой (Рихванов, 2002). Так, среднее содержание урана в породах базитового ряда в пределах Макараковского грабена составляет 4,0 г/т при величине торий-уранового отношения 1,6; Кия-Шалтырского – 2,5 и 1,8, соответственно; Талановского – 3,4 и 2,1; Тайдонского – 1,3 и 3,5; в Агульском прогибе – 0,8–1,4 и 3,0–3,6; в Дербинско-Бирюсинской зоне – 1,5 и 4,8; в Кемчугской вулканотектонической структуре – 4,3 и 1,0; в Сыдо-Ербинской впадине – 2,8 и 1,7; Центрально-Тувинской – 2,9 и 2,4. Еще более контрастно изменения видны в щелочно-сиалических породах, в которых содержание изменяется от 2,5 (Митропольский, 1981) до 22,5 г/т (Рихванов и др., 1987), и даже до 39–98 г/т.

Распространенные среди гранитоидов, кислых вулканитов или щелочных пород высокорadioактивные разности могут иметь различную природу. Чаще всего аномальная radioактивность обусловлена наложенными на магматические тела гидротермально-метасоматическими изменениями и имеет вторичное происхождение. Но распространены и высокорadioактивные магматические породы с сингенетичными концентрациями урана и тория. В последние десятилетия появилось значительное количество работ, в которых делаются попытки объяснить существование близких по составу магматических пород, отличающихся по параметрам накопления урана и тория. При этом все чаще обращается внимание на неоднородность состава мантии. Так, Э.А. Дмитриев и В.В. Могаровский (1976) отметили высокое содержание урана и тория (9,9 и 75 г/т, соответственно) в фергусонит-порфирах верхней мантии Памира. Обогащенность отдельных участков мантии несовместимыми (некогерентными) элементами, в том числе ураном и торием, объясняется проявлением метасоматических процессов в мантии.

Согласно Н.А. Титаевой (2000), концентрацию урана и тория в магматических породах определяет три важнейших фактора: 1) формационная принадлежность к тому или иному глобальному резервуару; 2) принадлежность к той или иной серии щелочности; 3) принадлежность к определенному петрохимическому типу пород в зависимости от содержания SiO_2 .

1. Одинаковые по составу магматические породы (например, базальты) могут более чем на порядок различаться по содержанию U и Th в зависимости от того, к какому резервуару – обогащенному или обедненному – принадлежит их источник магматизма (табл. 3.3). При одних и тех же условиях частичного плавления и дальнейшей эволюции расплава породы, источник которых принадлежит обогащенному (континентальному) резервуару, будут содержать относительно более высокие концентрации литофильных элементов, в том числе U, Th, редкоземельных элементов и др. Напротив, породы, образовавшиеся за счет частичного плавления обедненного (океанического) резервуара, будут обеднены этими элементами.

Среднее содержание урана и тория в базальтах океана
(по Н.А. Титаевой, 2000)

Тип пород	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Срединно-океанические хребты			
обедненные	0,01	0,02	2,0
обогащенные	0,18	0,53	3,1
Океанические острова			
толеиты	0,20	0,72	3,6
щелочные	0,68	2,76	4,0
щелочные	1,1	3,4	3,1
Островные дуги			
толеиты	0,1	0,25	2,5
известково-щелочные	0,36	1,1	3,2

2. Внутри одной и той же магматической формации концентрации радиоактивных элементов будут определяться вхождением конкретной породы в ту или иную серию по щелочности, последовательно возрастаая от толеитовой через известково-щелочную к щелочной серии (рис. 3.3). Этот вывод основан на том, что установлена положительная корреляция между U, Th и K во многих эндогенных процессах. Возрастание щелочности, возможно обусловленное влиянием щелочных флюидов, ведет и к возрастанию концентраций радиоактивных элементов. При этом связь между Th и K более жесткая, чем между U и K, поэтому возрастание концентраций сопровождается и возрастанием отношения Th/U.

Одновременно происходит рост концентраций редкоземельных элементов. При этом возрастание содержаний элементов цериевой группы (легких лантаноидов) опережает рост концентраций элементов иттриевой группы (тяжелых лантаноидов).

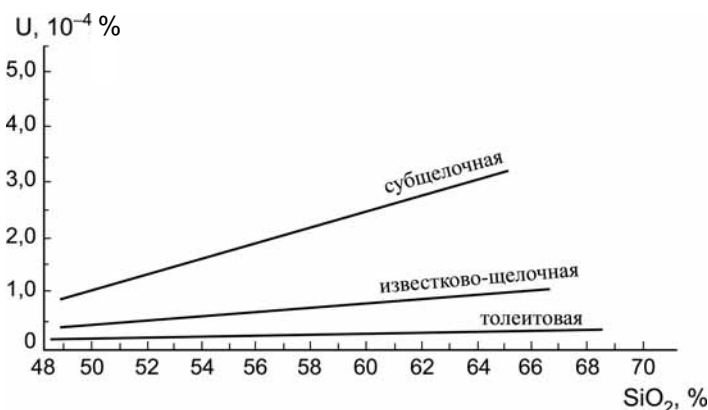


Рис. 3.3. Зависимость содержания урана от кремнекислотности вулканических пород Курило-Камчатской дуги в различных сериях щелочности (по Н.А. Титаевой, 2000)

3. Внутри каждой серии пород (толеитовой, известково-щелочной, щелочной) в процессе фракционной кристаллизации наблюдается закономерное возрастание содержаний U и Th пропорционально увеличению содержания SiO_2 .

В то же время породы с одним и тем же содержанием SiO_2 в зависимости от формационной принадлежности и/или принадлежности к различным по щелочности сериям будут сильно различаться содержанием U и Th (рис. 3.3).

3.1.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в магматических породах

Все формы нахождения урана и тория в магматических породах можно объединить в три группы:

- 1) собственные минералы;
- 2) изоморфное вхождение в акцессорные минералы;
- 3) рассеянные формы.

Соотношения между отдельными формами зависят от состава пород и условий их кристаллизации. В ультраосновных, основных и средних породах известково-щелочной и толеитовой серий преобладает рассеянная форма урана и тория.

В основных и средних интрузивных породах радиоактивные элементы рассеяны в решетках порообразующих минералов. При быстром охлаждении расплава в процессе образования вулканических пород уран и торий, находившиеся в остаточном расплаве, концентрируются в стекле в форме твердого раствора (рис. 3.4). Вкрапленники содержат в 100–1000 раз меньше урана и тория.

Перекристаллизация вулканических пород в ходе их дальнейшей истории может привести к перераспределению радиоактивных элементов. Большая часть рассеянного урана и в меньшей степени тория переходит при этом в сорбционные формы на гранях минеральных зерен и в микротрещинах (рис. 3.5; табл. 3.4). Эти формы легко извлекаются карбонатными растворами и получили название «подвижные».

В породах с высоким содержанием тория и редкоземельных элементов преобладают малоподвижные изоморфные формы. Собственные минералы радиоактивных элементов наблюдаются лишь в кислых интрузивных породах с низким содержанием редкоземельных элементов. Причем включения собственных минералов урана имеют очень малые размеры и не обнаруживаются в оптический микроскоп. Чаще всего это ториевые разновидности уранинита, ураноторит, иногда браннерит, давидит, коффинит, бетафит и др.

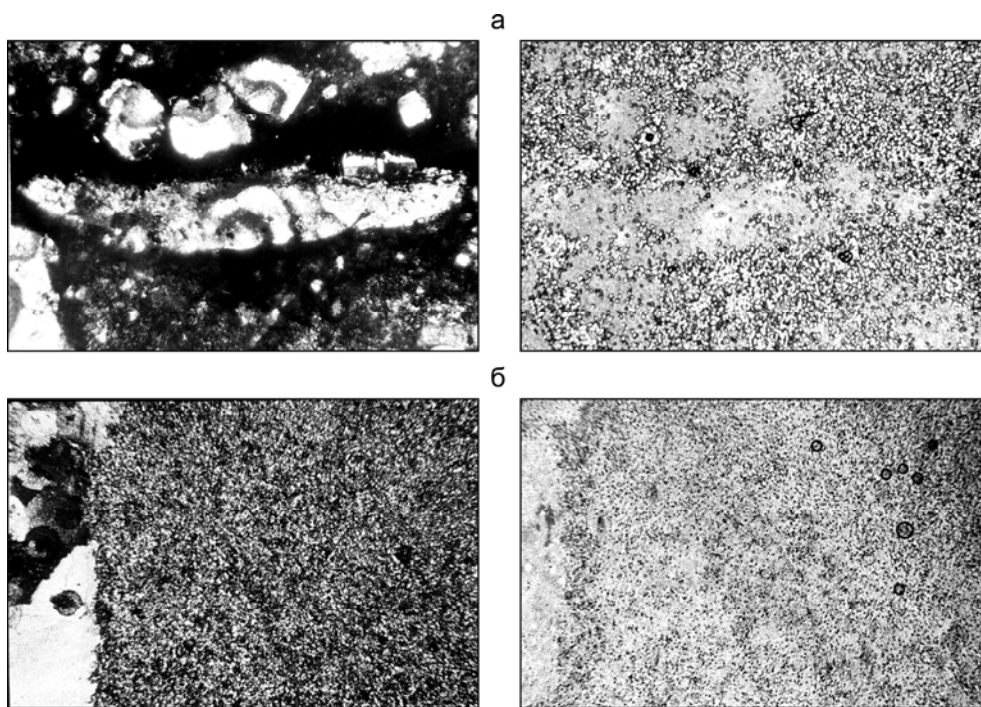


Рис. 3.4. Распределение урана в кварцевом порфире (а) и фельзит-порфире (б). Уран накапливается в основной стекловатой массе. Наблюдается некоторое обогащение вблизи порфировых выделений (б – справа). Слева – шлиф; справа – детектор-лавсан. Увеличение 60X. Николи X

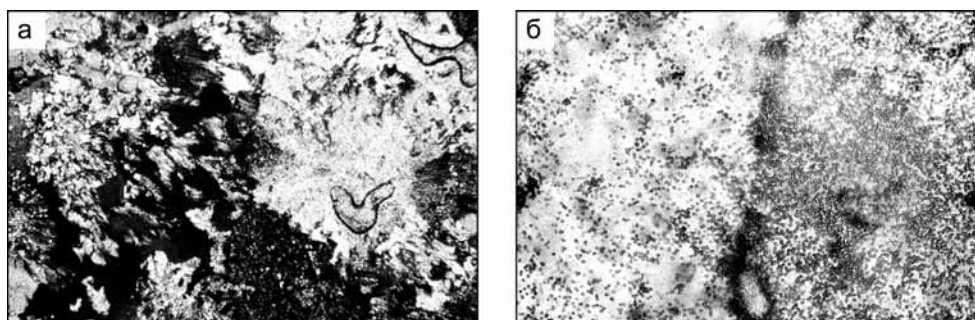


Рис. 3.5. Распределение урана при перекристаллизации стекловатой основной массы микрофельзитовой структуры с образованием гранобластовой структуры: а – шлиф; б – детектор-лавсан. Увеличение 60X. Николи X

*По минеральный баланс урана в позднепалеозойских гранитоидах
Кузнецкого Алатау (по В.А. Домаренко, 1979)*

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание урана в минерале, г/т	Доля урана в данном минерале, %
Биотитовый сиенит, Кундустуольский массив (урана 21,6 г/т)			
Биотит I	4,1	1,05	3,1
Биотит II	2,0	5,5	0,6
Плагиоклаз	31,4	0,58	0,8
Серицитизированный плагиоклаз	10	1,08	0,5
Альбитизированный плагиоклаз	22,0	0,22	0,2
Альбитизированный микроклин	24,0	0,18	0,2
Кварц	2,6	0,83	0,1
Акцессорные минералы	0,5	9,34	0,3
Субмикровключения, межзерновые швы	3,4	–	93
Биотитовый сиенит, Богородский массив (урана 11,6 г/т)			
Биотит слабохлоритизированный	3,0	6,56	1,7
Альбит-олигоклаз	10	2,4	0,6
Серицитизированный альбит-олигоклаз	2,5	2,41	0,5
Микроклин альбитизированный	65	1,56	8,7
Кварц	23,9	0,97	2,0
Акцессорные минералы	0,6	17,8	0,9
Субмикровключения, межзерновые швы	5	–	85,6
Роговообманковый сиенит, Глуховской массив (урана 10,4 г/т)			
Роговая обманка	7,8	4,23	3,2
Микроклин-перит	80,3	0,7	5,4
Шахматный альбит	3,6	0,53	0,2
Кварц	3,3	0,70	0,2
Акцессорные минералы	1	21,89	2,10
Субмикровключения, межзерновые швы	2,6	–	88,9

Следует отметить, что по современным представлениям даже в гранитоидах на долю акцессорных минералов в магматических породах приходится не более 30–50 % от общего количества урана. Например, в крупнозернистых гранитах Сютхольского комплекса на долю породообразующих минералов приходится 60,8 % всей массы урана, а на долю акцессориев – 36,5 %, в том числе на долю циркона – 33,1 (Митропольский, 1979).

3.1.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при формировании интрузивно-магматических комплексов и вулканогенных серий

Характер поведения Th в магматическом процессе позволяет сделать вывод, что уже в расплаве он присутствует (или может присутствовать) в какой-то достаточно устойчивой и подвижной форме. Анализ «постмагматических» парагенезисов Th, его аналитическая химия и результаты экспериментальных исследований позволяют совершенно определенно говорить о том, что Th в магмотогенных процессах принимает участие в виде простых и комплексных соединений (Туровский, Абакиров, 1975). Как известно, Th обладает большой склонностью к комплексообразованию.

Поведение элемента в процессе магматической кристаллизации зависит от его концентрации в магме, структуры кристаллов, в которые он может войти, и его собственных кристаллохимических свойств. Концентрация урана и тория в магматических расплавах, за исключением некоторых гранитных, достаточно низкая (10^{-4} %), что не позволяет им образовывать собственные минералы. Следовательно, в процессе магматической кристаллизации уран и торий должны входить в той или иной степени в минералы других химических элементов. В восстановительных условиях магматических камер уран находится в степени окисления 4+ и является химическим аналогом Th⁴⁺. Высокий заряд U⁴⁺ и Th⁴⁺ и сравнительно большой ионный радиус не соответствуют ни одному из петрогенных элементов и не позволяют им изоморфно входить в решетки породообразующих минералов. Медленный процесс кристаллизации приводит к дистилляции ранних минеральных фаз от примесей и оттеснению урана и тория в остаточный расплав.

В свежих вулканических породах, где происходит быстрая закалка расплава, можно наблюдать, что практически все радиоактивные элементы сосредоточены в стекле (рис. 3.6).

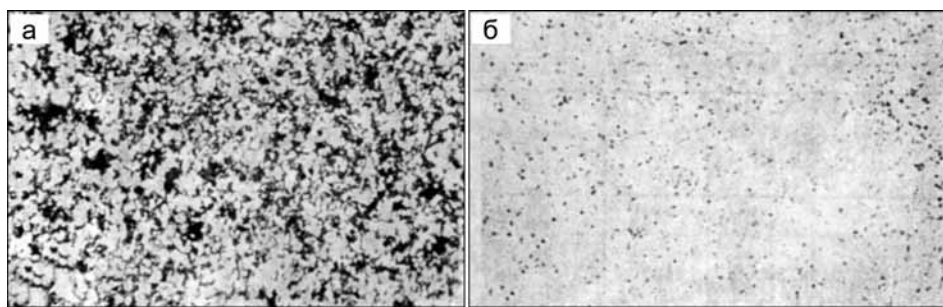


Рис. 3.6. Распределение урана в высокордиоактивных кислых вулканитах Улитинского хребта (Восточный Саян), по данным *f*-радиографии: а – шлиф; б – детектор-лавсан. Поток нейтронов 10^{15} н × см²/с. Увеличение 65X. Николи X

В интрузивном процессе происходит интенсивная дифференциация как урана, так и тория. Остаточные части расплава здесь способны обогащаться радиоактивными элементами в сотни и тысячи раз. В природных расплавах

с кларковой концентрацией U и Th основная их часть захватывается акцессорными минералами. В полнокристаллических интрузивных породах с ними обычно связано не менее 50 % урана и еще большая часть тория. Возможно, этим механизмом, приводящим к выносу некоторого количества более подвижного урана с гидротермальными флюидами за пределы интрузии, и объясняется более высокое торий-урановое отношение, характерное для интрузивных пород по сравнению с вулканогенными (табл. 3.1).

О том, что на позднемагматической стадии становления интрузий уран приобретает способность покинуть магматическую камеру, свидетельствуют многие данные. В этот период возрастает парциальное давление кислорода, что способствует окислению урана и увеличению его подвижности. Вследствие выноса урана будет возрастать отношение Th/U. Однако если для конкретного расплава характерна повышенная концентрация близких к U (IV) по кристаллохимическим свойствам элементов (лантаноиды, Y, Th, Zr), достаточная для образования их собственных минералов, то уран прочно связывается в них в виде изоморфной примеси. Лишь в том случае, когда концентрация указанных элементов невелика, основная часть урана будет находиться в рассеянном состоянии и сравнительно легко извлекаться выделяющимися флюидами (Герасимовский, 1963).

Магматических месторождений урана и тория не существует. Гранитные интрузии, даже со сравнительно высокими содержаниями радиоактивных элементов, экономической ценности в настоящее время не представляют. В последнее время на территории Монголии установлены уникальные гранитоидные интрузии со специфической редкометалльной минерализацией. Предполагается, что редкометалльные граниты с армстронгитом и эльпидитом, отличающиеся высокими концентрациями урана и тория имеют первично магматическую природу (Коваленко, 1985, 1995 и др.).

3.2. Геохимия урана и тория в карбонатитовом процессе

Карбонатиты представляют собой эндогенные существенно карбонатные горные породы, генетически связанные с интрузивными комплексами щелочно-ультраосновного состава.

На происхождение карбонатитов нет единой точки зрения. Ю.Л. Капустин (1976), обобщая материалы по генезису этих специфических геологических образований, с которыми связаны крупные и уникальные месторождения тантала, ниобия, редких земель и ряда других полезных ископаемых (медь, уран, флюорит, флогопит и т. д.), отмечает, что в настоящее время предполагается, и этому есть доказательства, магматическое (карбонатитовые лавы Олдоиньо-Ленгаи и др.) и метасоматическое происхождение карбонатитов. В обоих случаях они формируются за счет углекислоты, привнесенной из глубинных зон, что подтверждается многочисленными данными изотопной геохимии (Карбонатиты, 1969; и др.).

При этом ряд исследователей считает, что на разных этапах формирования карбонатитовых комплексов наблюдалось эволюционное развитие системы щелочно-ультраосновной магмы, насыщенной неокисленными углеродистыми соединениями и водородом, с появлением остаточных расплавов с большим количеством углекислоты, из которых образуются карбонатиты ранних стадий, и остаточных растворов-флюидов, из которых формируются метасоматические карбонатиты.

По-видимому, существуют несомненные магматические и метасоматические карбонатиты с рядом общих признаков, в том числе минералогическими геохимическими.

3.2.1. Содержание радиоактивных элементов в карбонатитах

Для карбонатитов и карбонатитоподобных образований характерна ярко выраженная радиогеохимическая специализация (табл. 3.5). Все они резко дифференцированы по уровням накопления урана и тория. Торий-урановое отношение в карбонатитах колеблется от 0,1–0,2 до 65–68. По величине торий-уранового отношения среди них, согласно общепринятой радиогеохимической градации (Радиогеохимические исследования..., 1974), выделяются карбонатиты урановой, смешанной и ториевой природы (рис. 3.7).

Таблица 3.5

Содержание урана и тория в некоторых карбонатитах и вмещающих их породах из различных районов мира

Номер района	Карбонатитовый район, регион	Порода	Содержание элементов, г/т		Th/U	Источник
			U	Th		
1	Начендазвия (1)*	Карбонатит	42,0	4,7	0,11	Еськова и др., 1964 Карбонатиты, 1969
2	Гаудины (2)	»	2,5	75,0	30	
3	Валовой (1)	»	6,5	39,0	6,0	
4	Мудтанк (1)	»	0,1	2,8	28	
5	Мт. Уэльд	»	43,2	58,0	1,34	
6	Казейрштруль	»	4,9	3,3	0,67	
7	Магнет Ков (1)	»	0,3	1,4	4,6	
8	Муннар, Индия (4)	»	2,7	43,5	16,1	
9	Блэкбурн (4)	»	10,7	41,5	3,9	
10	Чупадера (39)	»	50,0	191,0	3,8	
11	Аллан-Лейк (9)	»	9,0	586,0	65	
12	Аллан-Лейк (4)	Апатитовый карбонатит	9,0	614	68	
13	Мере-Тренделаг	Карбонатит	10,0	206,0	20,6	
14	Какарссук (23)	»	22,6	5,0	0,22	
15	Какарссук (18)	Бефорсит	16,5	91,0	5,5	
16	Олдоньо-Ленгаи (3)	Карбонатит	8,0	7,6	0,95	
17	Палабора, ЮАР	»	40,0	120,0	3,0	
18	Вишневые горы	»	7,8	4,0	0,51	
19	Гора Хома, Кения	»	5,5–890	0,9–28		Shigem, Yasushi, 1981
20	Палабора, ЮАР	»	60	330	5,5	Рожанец, 1979

Номер района	Карбонатитовый район, регион	Порода	Содержание элементов, г/т		Th/U	Источник
			U	Th		
21	Олдоньо-Ленгаи	Современные карбонатитовые лавы	6,7–7,3	2,8–29	–	Dawson, Gale, 1970
22	Северная Швеция	Карбонатит	3,8–5,0	8,5–18,0	–	Kresten et. al., 1981
23	Нубийские горы, Судан	»	4–23	14–700	–	Harris et. al., 1983
24	Муннар, Индия	»	0,6–4,4	3,8–83	–	Santosh et. al., 1987
25	Меймеча-Котуйская провинция	»	20–50	5–55	–	Масайтис, Смыслов, 1977
26	Олдоньо-Ленгаи, Восточная Африка, Восточный рифт	Карбонатит эффузивный	46,1	11,3	0,2	Герасимовский, 1973
27	Карамаш, Африка	»	1,0	1,8	1,8	Карбонатиты, 1969
28	Форт-Портал, Западный Рифт	»	24,5–30,4	44,4–49,3	–	
29	Восточная Уганда и Танзания, Восточный рифт	»	1–27	19,1–53	–	

Примечание: * – в скобках – количество проб.

В эффузивных карбонатитах Олдоиньо-Ленгаи разброс значений также достаточно велик, хотя современные углекислые вулканические лавы не так сильно дифференцированы по содержанию урана и тория (6,7–7,3 и 2,8–29 г/т, соответственно), как более ранние карбонатиты. При этом торий-урановое отношение в этих образованиях в среднем равно 0,2 (Dawson, Gall, 1970).

Более детально изучена радиогеохимия карбонатитов и карбонатитоподобных образований Алтае-Саянской складчатой области (Рихванов, 2002). Для них характерны значительные вариации содержания урана и тория (табл. 3.6).

Так, например, содержание урана колеблется от 1,6 г/т в мономинеральных кальцитовых карбонатитах первой стадии Заангарского массива Енисейского кряжа до 190–320 г/т в карбонатитах с гатчеттолитовой минерализацией в Саянском карбонатитовом комплексе. Аналогичная картина наблюдается и для тория, средние содержания которого по отдельным типам карбонатитов варьируются от 1,9 г/т в кальцитовых с амфиболом карбонатитах Заангарья до 1011 г/т в карбонатитах первого типа Верхнепетропавловского участка Кузнецкого Алатау. Диапазон величины торий-уранового отношения при этом – от 0,02 до 88.

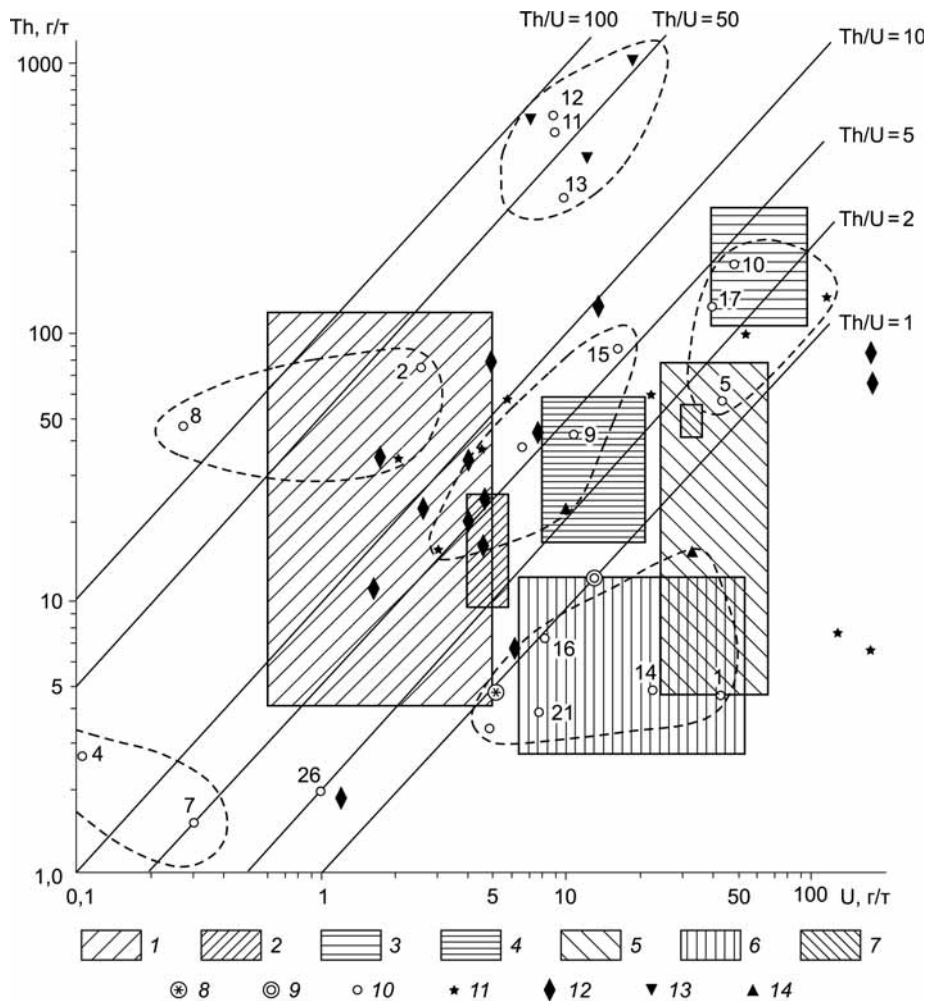


Рис. 3.7. Положение карбонатитов и карбонатитоподобных метасоматитов на диаграмме U-Th:

- 1–7 – поля карбонатитов: 1 – Муннар, шт. Керала, Индия; 2 – Северная Швеция;
 3 – Палабора, ЮАР; 4 – в ассоциации с нефелиновыми сиенитами, Судан;
 5 – Меймеча-Котуйская провинция; 6 – Олдоньо-Ленгаи, Танзания;
 7 – Керамаш, Африка; 8 – гора Патын; Кузнецкий Алатау; 9 – р. Кускунур,
 Горный Алтай; 10 – другие районы (номера соответствуют табл. 3.2.1);
 11 – Восточный Саян; 12 – Заангарский массив; 13 – Верхнепетропавловский
 участок, Мартайга; 14 – Коксинский участок, Хакасия

Значительная дифференциация радиогеохимических показателей установлена в пределах отдельных карбонатитовых тел. Содержание радиоактивных элементов изменяется от минеральной ассоциации одной стадии к другой. Так, Л.А. Березина (1972) указывает на максимальную обогащенность ураном и торием карбонатитов второй стадии. Все без исключения исследователи отмечают существенную обогащенность ураном, в значительно меньшей степени торием, карбонатитов с гатчеттолитовой и пироксоловой минерализацией (Пожарицкая, 1960; Березина, 1965; Жмодик, 1984; и др.).

*Радиогеохимическая характеристика карбонатитов
и карбонатитоподобных образований АССО (Рихванов, 2002)*

Район, массив, участок, порода	Содержание, г/т		Th/ U	Источник
	U	Th		
Восточно-Саянский район, карбонатиты				
I стадии (альбит-диопсид-биотит-кальцитовые, форстерит-биотит-кальцитовые, биотит-кальцитовые, кальцитовые)	4,3	28,1	6,6	Березина, 1972
II стадии (диопсид-флогопит-кальцитовые, флогопит-кальцитовые, кальцитовые)	48,6	72,4	1,5	
III стадии (амфибол-флогопит-кальцитовые, флогопит-кальцитовые, кальцитовые)	20,3	42,7	2,1	
IV стадии (анкеритовые, доломитовые, сидеритовые)	6,5	43	6,6	
Метасоматические I-IV	102	6,8	0,07	
II стадии с основным (Ta-Nb)-оруденением	191	5,3	0,03	
Эгирин-биотит-кальцитовые II стадии с гатчетолитовой минерализацией	320	6,5	0,02	
Саянская карбонатитовая провинция				
Магнетит-апатитовые породы	4,8 (1)	21 (1)	4,8	Жмодик, 1984
Магнетит-апатитовые породы с гатчетолитом	51,1 (1)	50 (1)	0,98	
Карбонатиты I стадии:				
форстеритовые	1,71 (4)	28,1 (4)	16,4	
пироксеновые	3,56 (4)	28,6 (4)	8,0	
биотитовые	3,62 (4)	17,0	4,7	
кальцитовые мономинеральные	1,62 (4)	10,1 (4)	6,2	
Карбонатиты II стадии:				
с пирохлоровой минерализацией	12,5 (17)	91,4 (17)	7,3	
с гатчетолитовой минерализацией	171 (10)	70,7 (10)	0,4	
Карбонатиты III стадии:				
амфибол-форстеритовые	3,97 (40)	14,6 (4)	3,7	
амфибол-пироксеновые	6,78 (3)	34,5 (3)	5,1	
амфибол-флогопитовые	4,3 (3)	20,4 (3)	4,7	
кальцитовые с амфиболом	1,1 (1)	1,9 (1)	1,7	
с амфиболом и пирохлоровой минерализацией	4,6 (10)	59,5 (10)	13,0	
с гатчетолитовой минерализацией	220 (4)	50,3 (4)	0,2	
Карбонатиты IV стадии:				
анкеритовые	2,56 (9)	18,8 (9)	7,3	
анкерит-доломитовые	5,2 (2)	6,6 (2)	1,2	
Большесаянский комплекс, карбонатиты				
I типа	2,6 (16)	21	81	Березина, 1972
II типа	113 (17)	133	1,2	
III типа	4,6 (21)	39	8,5	
IV типа	3,0 (11)	16,6	5,5	
Кузнецкий Алатау, Верхнепетропавловский участок, карбонатиты				
I типа	20,4	1011	49	Рихванов, 2002
II типа	12,6	450	35	
III типа	7,2	638	88	

В общей схеме метасоматической последовательности минералообразования карбонатитов это свидетельствует о том, что привнос и концентрация радиоактивных и редких элементов происходят в позднюю кальцитовую стадию карбонатитового процесса (Журавлева и др., 1978). В процессе формирования поздних кальцит-доломитовых, доломит-анкеритовых и анкеритовых стадий происходят интенсивное перераспределение и вынос урана, тантала, ниобия (Капустин, 1987; и др.).

Эти радиогеохимические особенности карбонатитов уже на первых этапах их изучения послужили хорошим поисковым признаком для их обнаружения и оконтуривания.

3.2.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в карбонатитах

Исследования форм нахождения урана и тория в классических карбонатитах Восточного Саяна (Березина, 1972; Березина и др., 1976; Журавлева и др., 1978; Жмодик, 1984 и др.) показывают, что в ранних карбонатитах до 60–70 % урана и тория концентрируется в апатите, сфене и перовските. В карбонатитах II стадии радиоактивные элементы концентрируются в гатчеттолите, циркелите, пирохлоре, торрианите; III стадии – в апатите, пирохлоре, линдоките.

В доломит-анкеритовых и анкеритовых карбонатитах минералами-концентраторами урана являются пирохлор, колумбит, гатчеттолит, бастнезит, ортит и другие акцессорные минералы. Для метасоматитов этого типа отмечается обилие мелких микровключений урансодержащих минералов. Уран в породах распределяется крайне неоднородно.

С.М. Жмодик (1984), изучив типичный ультраосновной-щелочной массив с карбонатитами, установил следующие закономерности:

1. Для силикатных образований массива устанавливаются нормальные содержания урана и тория, характерные для щелочных ультраосновных пород подобных комплексов (Березина, 1972). Выявлено два типа распределения урана и тория, резко различающиеся формами нахождения и балансом этих элементов. К первому типу относятся породы, в которых уран и торий концентрируются в окислах, фосфатах и минералах, содержащих титан, редкие элементы и лантаноиды – перовските, дизаналите, шорломите, апатите и магнетите. Эти же минералы являются и носителями радиоактивных элементов, с ними связано до 85–99 % их общего количества. К этому типу пород относятся пироксениты и пироксеновые породы, нефелиновые сиениты, ийолиты и мельтейгиты. Второй тип распределения урана и тория характерен для пикритовых порфиритов-альнеитов, в которых большая часть радиоактивных элементов (70–90 %) сосредоточена в основной серпентиновой массе в равномерно рассеянном состоянии.

2. В карбонатитах I стадии содержания урана и тория несколько выше, по сравнению с пироксенитами, ийолитами, мельтейгитами и нефелиновыми сиенитами. Формами нахождения урана и тория разновидности по-

род I стадии карбонатитов различаются слабо. Концентраторами являются апатит, сфен, перовскит и дизаналит – с этими минералами связано до 70 % и более урана и тория.

3. В карбонатитах II стадии концентраторами и носителями (до 95 %) урана и тория являются пирохлор и гатчеттолит. Эти породы выделяются наиболее высокими содержаниями урана и тория, и именно для них характерно наличие собственных акцессорных минералов радиоактивных элементов: гатчеттолита и торианита.

4. Карбонатиты III стадии без пирохлоровой минерализации характеризуются средними содержаниями тория 18,5 г/т, урана – 4,9 г/т. Уран и торий концентрируются в эшините, сфене, линдоките, ильмените, апатите, на долю которых приходится до 50–60 % радиоактивных элементов. Распространены микровключения радиоактивных минералов.

Формы нахождения урана и тория в карбонатитах II стадии (без пирохлоровой минерализации) во многом напоминают формы, установленные для карбонатитов I стадии. Уровень концентрации урана и тория в разновидностях карбонатитов III стадии с пирохлором и гатчеттолитом, формы их нахождения аналогичны карбонатитам II стадии.

5. Анкеритовые и анкерит-доломитовые карбонатиты характеризуются разнообразным и неоднородным распределением урана и тория. Основное количество этих элементов концентрируется в многочисленных редкоземельных и редкометалльных минералах.

Основные минералы-концентраторы радиоэлементов в метасоматических карбонатитах р. Кокса – торийсодержащий уранинит, коффинит, апатит, флюорит (Рихванов, 2002). Так, в уранините установлено содержание тория (до 20 %), церия (до 0,6 %), лантана (до 0,2 %), иттербия (до 0,1 %). Во флюорите содержание урана достигает 0,15 %, а тория – 0,06 % при содержании лантана и церия 5,2 % и 0,06 %, соответственно. Детальный рентгенофазовый анализ показал, что это обусловлено присутствием во флюорите микровключений торийсодержащего уранинита и карбонатов редких земель.

В карбонатитах Верхнепетропавловского участка минералами-концентраторами радиоэлементов являются апатит, везувиан и редкоземельные карбонаты – торбастнезит (Толстых и др., 1991).

3.3. Геохимия урана и тория в пегматитовом процессе

Принято выделять две генетические разновидности пегматитов: магматогенные и метаморфогенные.

Магматогенные пегматиты принадлежат к группе позднемагматических образований, формировавшихся на самых завершающих стадиях кристаллизации интрузивных массивов и располагающихся близ их кровли. Они связаны с родоначальными интрузивами тождественностью состава, но отличаются от них меньшими размерами, жило- и гнездообразной формой,

зональным внутренним строением, неравномерностью в размерах зерен, крупными кристаллами некоторой части слагающих их минералов и наличием продуктов метасоматической переработки первичных минеральных ассоциаций магматического происхождения.

Подавляющее количество пегматитов связано с гранитными породами. Во всех случаях родственные пегматитам гранитоиды отличаются повышенной кислотностью или щелочностью, полной дифференциацией и многофазностью внедрения. По мере перехода от малоглубинных условий образования к большим глубинам в этих гранитах возрастает содержание глинозема, усиливается плюмазитовый характер гранитов и уменьшается значение коэффициента агапитности (от $0,8 \div 1$ до $0,6 \div 0,65$).

В зависимости от состава и строения пегматиты делят на простые и сложные (Смирнов, 1982).

Простые гранитные пегматиты состоят в основном из калиевого полевого шпата и кварца.

Сложные гранитные пегматиты имеют более разнообразный минеральный состав и, как правило, зональное строение. В структуре зональных гранитных пегматитов выделяются оболочка, внутренняя часть и неправильные метасоматические скопления. Все они составляют пять главных элементов зональной структуры. Первой, самой внешней, зоной является тонкозернистая оторочка мусковит-кварц-полевошпатового состава, по ширине редко превышающая несколько сантиметров. Вторая зона сложена кварц-полевошпатовой массой письменной и гранитной структуры. Третья зона состоит из мономинеральной массы или блоков микроклина. Четвертую зону образует кварцевое ядро. Пятая зона не всегда проявлена и менее отчетлива. Она представлена неправильными скоплениями кварца, альбита, мусковита, сподумена и минералов редких металлов, тяготеющих преимущественно к границе кварцевого ядра и микроклиновой зоны, но распространяющихся и в стороны от нее, особенно в область микроклиновой зоны.

Гранитные пегматиты, по А.Е. Ферсману, можно разделить на **пегматиты чистой линии** и **пегматиты линии скрещения** (гибридные пегматиты). Пегматиты чистой линии, не испытавшие усложнения состава в процессе формирования, залегают в гранитах или тождественных им по минеральному и химическому составу породах. Пегматиты линии скрещения образуются среди иных формаций, что отражается на их составе. В этих условиях возникают гибридные пегматиты, ассимилировавшие вещество боковых пород, и десицированные пегматиты, отдавшие часть своего кремнезема вмещающим породам, недосыщенным этим соединением.

Гранитные пегматиты чистой линии сложены калиевым полевым шпатом (ортоклаз, микроклин), кварцем, плагиоклазом (альбит, олигоклаз) и биотитом; кроме главных пегматитообразующих минералов в них концентрируются в разной степени сподумен, мусковит, турмалин, гранат, топаз, берилл, лепидолит, флюорит, апатит, минералы редких и радиоактивных элементов, а также редких земель.

Гибридные пегматиты, образованные при ассимиляции глиноземистых пород (например, глинистых сланцев или основных пород), обогащаются такими минералами, как андалузит, кианит, силлиманит. Подобного рода пегматиты, ассимилировавшие карбонаты кальция, магния и железа, содержат роговую обманку, пироксены, титанит, скаполит и другие минералы. Десилицированные пегматиты в ультраосновных и карбонатных породах представлены обычно плагиоклазитами состава от альбититов до анортитов. При пересыщении глиноземом возникают корундовые плагиоклазиты.

С другими формациями глубинных изверженных пород пегматиты встречаются реже. Они известны, но не типичны для перидотитовой, габбровой и плагиогранит-сиенитовой формаций ранней стадии развития складчатых областей (Смирнов, 1989). На активизированных платформах известны пегматиты основной и щелочной формаций. В приповерхностных и вулканических формациях пегматиты не образуются.

Щелочные пегматиты состоят из микроклина или ортоклаза, нефелина или содалита, эгирина, гакманита, натролита, арфведсонита с примесью апатита, анальцима, а также минералов циркония, титана, ниобия и редких земель.

Пегматиты, связанные с магматическими телами **ультраосновного** или **основного состава** (габбро-пегматиты, бронзититы и др.), сложены основным плагиоклазом (анортит-битовнит), средним плагиоклазом (лабрадор-андезин), ромбическим пироксеном (бронзит), в меньшей степени оливином, амфиболом, биотитом с примесью апатита, граната, сфена, циркона, титаномагнетита, магнетита, иногда сульфидов (пирротин, пентландит, халькопирит).

Метаморфогенные пегматиты, формирующиеся на разных стадиях метаморфического преобразования, преимущественно древних докембрийских пород, по особенностям состава соответствуют фациям метаморфизма вмещающих пород.

Преобладающей формой пегматитов являются простые плитообразные и сложные жилы; реже встречаются линзы, гнезда и трубы. Размеры пегматитовых залежей весьма разнообразны и иногда достигают значительной величины.

3.3.1. Содержание радиоактивных элементов в пегматитах

Геохимия радиоактивных элементов в пегматитах изучена недостаточно. Установлено, что на фоне постепенно понижающейся температуры и увеличивающейся роли летучих компонентов, уран и торий накапливаются в начале пегматитового процесса (Ермолаев, Тарасов, 1963).

Содержание урана в пегматитах варьирует весьма значительно. В гранитных пегматитах простого кварц-полевошпатового состава уровни накопления урана и тория, как правило, ниже, чем их концентрации во вмещающих породах. В то же время в редкометалльных пегматитах может на-

капливаться значительное количество радиоактивных элементов. Содержание урана в основной массе урансодержащих пегматитов мира измеряется сотыми и тысячными долями процента, достигая 0,05–0,1 %, а на отдельных участках – 2 % (Основные черты геохимии урана, 1963). Средняя оценка содержания урана в пегматитах, выполненная в 60-е годы XX века, указывает на обогащение пегматитов радиоактивными элементами на фоне вмещающих гранитов (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Средние содержания радиоактивных элементов в кислых изверженных породах и гранитных пегматитах (по Ермолаеву, Тарасову, 1963)

Элемент	Содержание элементов, г/т		Степень накопления в пегматитах по сравнению с кислыми изверженными породами
	В кислых изверженных породах (по Виноградову, 1956)	В гранитных пегматитах (по Ферсману, 1937)	
U	3,5	15	4,3
Th	18	45	2,5
Th/ U	5,1	3,0	

Некоторое представление о содержании урана и тория в пегматитах можно получить из табл. 3.8. Эти данные согласуются с данными А.Е. Ферсмана, свидетельствующими об обогащении пегматитов ураном и торием на фоне вмещающих их пород. Они также указывают на более высокую активность урана в пегматитовом процессе по сравнению с торием. Торий-урановое отношение в пегматитах в основном ниже значений, типичных для изверженных горных пород (2–5), не подвергнутых метасоматическим преобразованиям.

Таблица 3.8

Средние содержания радиоактивных элементов в пегматитах

Район, массив, участок, порода	Содержание, г/т		Th/ U	Источник
	U	Th		
Щелочной пегматит, Заангарский щелочной массив	68,9	31,9	0,5	Жмодик, 1984
Плагноклазовые и мусковит-плагноклазовые пегматитовые жилы Северной Карелии	85	–	–	Основные черты геохимии урана, 1963
Микроклин-плагноклазовые пегматитовые жилы Северной Карелии	170	–	–	
Пегматоиды щелочных гранитов Кузнецкого Алатау	25,2	40,8	1,4	Домаренко, Рихванов, 1989
	15,6	18,4	1,2	
	10,2	16,6	1,6	
Щелочные пегматиты девонского возраста	14,7	76,0	5,1	Рихванов, 2002

3.3.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в пегматитах

Исследование форм нахождения радиоактивных элементов в различных типах пегматитов показало, что основная масса урана и тория сконцентрирована в акцессорных минералах.

Так, например, по данным Л.В. Комлева для микроклин-плагиоклазовых жил пегматитов Северной Карелии на породообразующие минералы, слагающие около 99,74 % массы пегматита, приходится лишь 1,15 % от общего количества урана, в то время как на акцессорные минералы (0,25 % от массы пегматита), соответственно, 98,85 %.

Другие немногочисленные определения и подсчеты также показывают, что основная масса урана и тория заключена в акцессорных минералах, в то время как в изверженных породах уран в этих формах составляет всего лишь 30–50 % от его общего количества.

В акцессорных минералах, которые одновременно являются и концентраторами и носителями урана, он ассоциирует с элементами, близкими ему по свойствам: Th, Zr, Hf, Y, лантаноиды. Особенно часто наблюдаются парагенезисы урана с торием и редкими землями. При этом уран входит в кристаллическую решетку, главным образом, иттриевых минералов, а торий – в решетку цериевых.

С.М. Жмодик изучил формы нахождения урана и тория в пегматитах и вмещающих их щелочных породах Заангарского щелочного массива (Жмодик, 1984). Основное количество урана во вмещающих ийолитах связано с акцессорными минералами – ловенитом, сфеном, апатитом, гранатом (андрадитом); в фойяитах – с ловенитом, бастнезитом, торитом, велеритом. В пегматитах (табл. 3.9) 95 % урана сосредоточено в акцессорных минералах, микровключениях и трещинках.

Таблица 3.9

Распределение урана в минералах пегматитов Заангарского щелочного массива по данным (n, f)-радиографии

Минерал	Содержание минерала в породе, вес, %	Содержание в минерале, г/т	Доля на минерал, г/т	% на минерал
Нефелин	20,0	1,0	0,2	0,3
Микропертит	45,0	1,15	0,52	0,8
Альбит	22,5	1,16	0,26	0,4
Эгирин	8,5	20,0	1,70	2,5
Лепидомелан	2,0	3,84	0,08	0,1
Сфен		400		
Трещинка		7000		
Торит Бастнезит		920–11000		
Эшинит-эксенит		1900–7200		
Монацит		200		
Пирохлор		65000		

По данным нейтронно-осколочной радиографии установлена отчетливая тенденция к увеличению количества урана, связанного с аксессуориями, от пород собственно магматического этапа к пегматитам и особенно к альбитизированным разновидностям нефелиновых сиенитов. Долю урана, сосредоточенного в трещинах минералов вдоль контактов кристаллов, учесть очень сложно, однако автор констатирует, что данная форма нахождения урана наиболее характерна для пегматитов, альбитизированных пород и, в меньшей мере, для микроклинизированных разновидностей.

Для пород собственно магматического этапа кристаллизации – ийолитов и фойяитов – уран, сконцентрированный в микротрещинах, устанавливается значительно реже. Большая часть урана в альбитизированных породах сосредоточена в микротрещинах в альбите. По всей вероятности, подобный же характер распределения в последовательной серии щелочных пород можно ожидать и для тория (Поляков, 1970), во всяком случае для образований постмагматического этапа, на что указывают значимые коэффициенты парной корреляции между ураном и торием. Минералами-концентраторами тория в микроклинизированных и альбитизированных фойяитах и пегматитах являются: торит (51,46–69,40 % Th), пирохлор (0,67 % Th), эвксенит (2,07 % Th), эшинит (2,88÷19,8 % Th), ортит (0,18 % Th), бритолит (4,55 % Th), меланоцерит (9,42 % Th), монацит (0,39÷2,08 % Th), ба-стнезит (0,26 % Th), торий-титан-рабдофанит (9,33 % Th). С ними также связано основное количество элемента.

Интересно, что количество выщелоченного урана увеличивается в ряду *ийолит – фойяит – микроклинизированный фойяит – щелочной пегматит – гидротермально измененный фойяит*. Процент выщелачивания урана также возрастает от пород магматического этапа к породам постмагматического, т.е. к породам, в которых по данным (n, f)-радиографии устанавливается широкое распространение «свободной» формы урана. Выявленные методами селективного выщелачивания закономерности для урана, в общем, характерны и для тория с той разницей, что максимальное количество тория извлекается из альбитизированных фойяитов и пегматитов. Для всех пород Заангарского массива (исключение гидротермалиты) процент выщелачивания тория выше, чем для урана. Отношение тория к урану в солянокислых растворах после выщелачивания отражает торий-урановое отношение самих пород. Это может объясняться тем, что формы нахождения урана и тория близки между собой и что в «свободной» форме находится не только уран, но и торий.

Повышение содержаний урана в ряду *ийолит – фойяит – пегматит – метасоматически измененные породы* проявилось не только в увеличении количества аксессуариев, но и в возрастании концентраций элемента в одних и тех же минералах (нефелин, микроклин-пертит, эгирин и др.) как породообразующих, так и аксессуарных, слагающих породы различных этапов формирования массива. Особенно резкое возрастание (в 5–10 раз) равномерно распределенного в минералах пегматитов урана отмечается в нефелине, микроклин-пертите, альбите, по сравнению с минералами ийолитов.

3.3.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при формировании пегматитов. Месторождения U и Th в пегматитах

Вопросы миграции и концентрирования урана в пегматитах рассматриваются разными исследователями по-разному в зависимости от принятой точки зрения на генезис пегматитов.

Большинство наблюдений свидетельствует о невысоком первоначальном содержании урана в выкристаллизовавшейся из расплава-раствора пегматитовой породе. Развитие урановой и ториевой минерализации связано главным образом с постмагматическими процессами и подчиняется геологическим условиям залегания пегматита. Нарушение пегматитовых тел трещинами способствует проявлению постмагматических процессов и появлению урановой минерализации в виде зон метасоматического замещения и полостей крустификационного выполнения.

Независимо от принятой точки зрения на генезис пегматитов, установлено, что накопление урана при пегматитообразовании происходит в акцессорной части пегматитов в начальной части процесса как путем кристаллизации собственных урановых минералов, так и главным образом большого количества урансодержащих минералов. Породообразующие минералы содержат чрезвычайно мало урана. Их роль в балансе урана в пегматитах невелика.

Установлено, что в процессе пегматитообразования на фоне понижающейся температуры и увеличивающейся роли летучих компонентов, радиоактивные элементы накапливаются на ранних стадиях пегматитового процесса. К концу процесса их роль отчетливо понижается (Основные черты геохимии урана, 1963). В процессе кристаллизации пегматитового расплава-раствора происходит столь полное извлечение урана и тория кристаллическими решетками урановых и урансодержащих минералов, что иногда остаточное содержание этих элементов в кварц-полевошпатовой массе ниже, чем их содержание в материнских изверженных породах (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Содержание уран и тория в изверженных и магматических породах пегматитового поля жилы Чкалова (по Л.В. Комлеву, 1957)

	Содержание элементов, г/т		Th/ U
	U	Th	
Среднее содержание во вмещающих гранитах	2,1	5,1	4,6
Среднее содержание в гранит-аплитах и мигматитах пегматитового поля	1,7	3,0	5,7
Среднее остаточное содержание в кварц-полевошпатовой массе пегматита	0,4	2,0	2,0

Анализ поведения урана при формировании ураноносных пегматитов показывает, что, независимо от точки зрения на генезис пегматитов (магматической или постмагматической), существенные количества урана накапливаются в пегматитах в докритические фазы процесса с образованием тел замещения и гидротермально-пневматолитовых жил. Под термином «ураноносные пегматиты» чаще всего описываются пегматитовые тела, проработанные высокотемпературными растворами и обогащенные ураном в постмагматические стадии (Ермолаев, Тарасов, 1963).

3.4. Геохимия урана и тория в гидротермально-метасоматических процессах

Гидротермально-метасоматические породы интенсивно изучались во второй половине XX века. Поисковые и прогнозны работы на уран, в процессе поисков которого уделялось большое внимание гидротермальному оруденению, предопределили высокий уровень их радиогеохимической изученности. В настоящее время по радиогеохимии гидротермально-метасоматических формаций накоплен значительный объем информации, что ставит их по степени изученности в один ряд с магматическими формациями.

Существует множество различных классификаций метасоматитов. Наиболее удобны для применения классификации, построенные на формационном принципе с одновременным объединением формаций в группы по типам метасоматоза. В конце прошлого века ведущие российские геологи, специализирующиеся на исследовании гидротермально-метасоматических процессов (В.А. Жариков, Н.Н. Перцев, Б.И. Омеляненко), разработали классификацию метасоматитов, построенную на фациально-формационном принципе. Один из ее вариантов для конкретного региона приведен в табл. 3.11.

Таблица 3.11

*Систематика метасоматитов Алтае-Саянской складчатой области
(Рихванов, 2002)*

Номер	Группа
Контактово-реакционные метасоматиты	
1.1	Метасоматиты магматического фронта
1.1.1	Кремнещелочные метасоматиты
1.1.2	Фениты
1.1.3	Магнезиальные скарны
1.2	Постмагматические метасоматиты
1.2.1	Магнезиальные скарны
1.2.2	Известковые скарны
1.2.3	Родингиты и нефритоносные метасоматиты

Номер	Группа
	Кислотные метасоматиты
2.1	Аргиллизиты (кварц-гидрослюдистые метасоматиты)
2.2	Березиты-листвениты
2.3	Вторичные кварциты
2.4	Грейзены
2.5	Серпентиниты
2.6	Тальк-карбонатные метасоматиты
	Щелочные метасоматиты
3.1	Кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты со щелочными темноцветными минералами (квальмиты, альбититы)
3.2	Эйситы
	Щелочно-земельные метасоматиты
4.1	Карбонатиты
4.2	Пропилиты
	Внеформационные метасоматиты
5.1	Доломитолиты и доломитизированные породы
5.2	Карбонат-кварцевые метасоматиты (джаспероиды)
5.3	Окремненные и флюоритизированные породы и др.

3.4.1. Радиогеохимические особенности гидротермально-метасоматических формаций

Проявление кислотного (алюмокремниевого) метасоматоза, выраженное в развитии кварц-светлослюдистых ассоциаций в различных диапазонах термодинамических условий, приводит к формированию грейзенов, вторичных кварцитов, березитов-лиственитов и аргиллизитов.

При **грейзенизации** пород во многих случаях установлено возрастание концентрации урана и, в меньшей степени, тория (Критерии рудоносности..., 1969; Плющев, 1972; и др.). Эта тенденция устойчиво проявляется на многих редкометалльных месторождениях. Уровень накопления радиоактивных элементов в породах с различной исходной радиоактивностью существенно различается. Во многих случаях он достаточно высок, а иногда и весьма низок. Имеют место факты уменьшения содержания радиоактивных элементов при грейзенизации. Минералы грейзенов (кварц, мусковит, топаз, флюорит, берилл, пирит и собственно рудные минералы) обычно обеднены ураном и торием (табл. 3.12), особенно по сравнению с «первичным» биотитом и акцессориями гранитоидов.

По минеральный баланс урана и тория в грейзенах
Алтае-Саянской складчатой области

Район, порода, минерал	Содержание, г/т		Th/U	Доля элемента в данном минерале, %	Источник
	U	Th			
Енисейский кряж, Лендахский массив					
Грейзен полевошпат-слюдистый	8,8	14,6	1,7		Туркина, 1988
Полевой шпат	2	14,2	7,1		
Кварц	0,85	7,0	8,2		
Мусковит	3,0	н.д.			
Пирит	2,2	8,5	3,9		
Циркон	688	256,2	0,4		
Циркоңксенотим	18521	1621	0,08		
Енисейский кряж					
Грейзен по граниту порфиоровидному	5,6	14,9	2,7		Там же
Полевой шпат	1,4	5,0			
Кварц	0,9	5,3	3,6		
Мусковит	8	н.д.			
Мусковит с литием	31–44	н.д.			
Турмалин	1,9	3,0	1,6		
Ильменит	20,6	230	11		
Флюорит	1–4,0	1,8–5,5	1–4		
Циркоңмонацит	1394	17235	12		
Восточный Саян, Туманшет					
Грейзен полевошпат-слюдистый по гранитам	6,8				Арбузов, 1988
Кварц	2,2			34–68	
Мусковит	2,6			22–28	
Полевой шпат	2,6			9–10	
Циркоңмонацит	150			2–26	
Хлорит	22			4	

Анализ распределения треков индуцированного деления ядер урана свидетельствует о том, что высвобождающиеся радиоактивные элементы в условиях грейзенизации имеют тенденцию к концентрации с образованием собственных минералов.

Сходные тенденции распределения радиоактивных элементов устанавливаются во **вторичных кварцитах**, представленных кварц-серицитовыми, иногда существенно кварцевыми парагенезисами с переменным количеством высокоглиноземистых минералов. По суммарному уровню содержания радиоактивных элементов вторичные кварциты подразделяются на низко-

радиоактивные и с повышенной радиоактивностью, где первые часто более высокотемпературные (Плющев, 1978). Во вторичных кварцитах с повышенной радиоактивностью накопление урана и тория иногда достигает рудных концентраций. В низкорadioактивных вторичных кварцитах поведение радиоактивных элементов не зависит от интенсивности гидротермального процесса, включая и рудообразование. В зонах метасоматоза при формировании вторичных кварцитов происходит перераспределение урана с образованием зон обеднения (кварц-топазовая с корундом, монокварцевая) и зон обогащения, по сравнению с вмещающими породами. Концентрация тория при этом стабильно снижается от внешних зон к внутренней зоне.

В **аргиллизированных** вулканитах кислого и среднего составов, характеризующихся развитием кварц-каолинит-гидросерицитового парагенезиса, концентрация радиоактивных элементов не меняется при усилении степени замещения исходных пород. Например, неизменные вулканиты кислого состава и полностью аргиллизированные разности содержат в среднем 3,5–4,1 г/т урана и 10–16 г/т тория. Средневзвешенное содержание урана в новообразованных минералах тоже дает близкую величину, равную 3,9 г/т (Плющев, 1972). Привнесенный уран за счет развития рудного процесса фиксируется в аргиллизитах, концентрируясь вначале в лейкоксене, пирите, а затем в виде собственных минералов. Детальные исследования показывают привнос и фиксацию урана в лейкоксене и циртолите в ходе аргиллизации трахиандезитов и трахидацитов (развитие кварц-карбонат-гидрослюдистой ассоциации). Аналогичные данные приводят и другие авторы (Омельяненко, 1978; Рихванов; 2002; и др.).

В **кварц-серицит-пиритовых метасоматитах (березитах)** наблюдается значительное увеличение содержания урана (по отношению к исходным породам) и, в меньшей степени, тория. Это приводит к существенному снижению величины торий-уранового отношения, которое, как правило, < 1 (табл. 3.13).

Таблица 3.13

Радиогеохимическая характеристика специализированных продуктов гидротермального метаморфизма пород складчатой области полициклического развития

Формационный тип	Среднее содержание, г/т		Th/U
	уран	торий	
Скарнированные порфиритоиды	6,8	9,4	1,5
Альбитизированные сиениты, порфириды, микросиениты	9,7	26,4	2,7
Кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты	40,9	61,5	1,5
Пропилиты, развитые по среднеосновным эффузивам	10,5	6,7	0,64
Кварц-гидрослюдистые метасоматиты, развитые по среднеосновным эффузивам	12,3	14,3	1,2
Кварц-серицит-пиритовые метасоматиты, развитые по дайкам диабазовых порфиритов	13,5	4,7	0,4
Кварц-альбит-гематитовые метасоматиты, развитые по щелочным эффузивам	126,4	17,5	0,1

Кварц-серицит-пиритовые метасоматиты, развитые по дайкам диабазовых порфиритов, характеризуются весьма высоким содержанием урана. Так, содержание урана в метасоматитах в 12 раз выше, чем в диабазе, а тория – всего в 1,7 раза. Более интенсивный привнос урана, чем тория, определяет снижение торий-уранового отношения до 0,4. Одновременно с накоплением элементов отмечен привнос кремния, калия и других породообразующих элементов.

На долю новообразованных минералов во внешней зоне метасоматической колонки приходится 76,5 % всего урана и 63 % тория породы, а во внутренней зоне, соответственно, 74,8 и 75,2 % (табл. 3.14). Изучение особенностей распределения РАЭ по минералам метасоматитов, проведенное для внешней и внутренней зоны метасоматической колонки, показало, что на долю хлорита, который преимущественно развит во внешних зонах, приходится 38,4 % всего количества урана и 52,0 % тория.

Таблица 3.14

Содержание урана и тория в минералах гидротермально измененных пород

Порода, минерал	Содержание, г/т		Доля, приходящаяся на минерал, %	
	уран	торий	уран	торий
Пропилитизированный андезито-базальтовый порфирит				
Альбит	0,9 (4)	6,0	3,7	10,0
Хлорит	5,8 (9)	23,4	22,2	37,5
Эпидот	50 (5)	5,8	9,3	4,8
Актинолит	2,3 (2)	–	1,3	–
Пирит	8,0 (2)	1,6	11,0	0,8
Рутил	19,5	–	7,5	–
Кварц-гидрослюдистые метасоматиты, развитые по фельзит-порфиру				
Альбит	2,7 (7)	3,0 (2)	8,9	4,0
Кварц	0,9 (9)	10,3 (2)	3,0	14,6
Диккит-каолинит	2,3 (8)	14,0 (2)	5,7	16,8
Хлорит	15,3 (4)	19,4 (2)	17,4	9,0
Кальцит	0,4 (5)	1,5 (2)	0,2	0,3
Доломит	0,7 (3)	1,4 (2)	0,2	0,2
Анкерит	0,4 (4)	1,5 (2)	0,3	0,4
Пирит	1,1 (4)	0,7 (3)	1,0	0,3
Рутил-апатит-анатаз	24,8 (2)	–	2,0–4,0	–
Гематит	15,9 (4)	–	9,0	–
Кварц-серицит-пиритовые метасоматиты, развитые по диабазовым порфиритам				
Внешняя зона				
Хлорит	21,3 (3)	12,4	38,4	52,0
Альбит	26,8 (3)	3,0	32,2	7,0
Серицит	4,6 (4)	1,5	4,6	3,0
Кварц	3,3 (6)	2,0	1,3	1,0
Внутренняя зона				
Серицит	5,2 (2)	3,4	6,1	21,4
Пирит	63,5 (2)	8,0	63,7	43,6
Кварц	7,5 (2)	2,8	5,0	10,2

Порода, минерал	Содержание, г/т		Доля, приходящаяся на минерал, %	
	уран	торий	уран	торий
Кварц-альбит-гематитовые метасоматиты				
Внешняя зона				
Альбит	5,6 (2)	6,1	13,1	6,0
Хлорит	13,2'	14,0	38,4	22,0
Анкерит	0,9 (2)	1,4 (2)	0,6	0,5
Кальцит	4,2 (2)	2,5	4,0	0,8
Гематит	7,0	6,0	6,4	3,0
Апатит – f-анатаз	14,2	–	12,9	–
Внутренняя зона				
Кварц	7,1 (4)	3,5	30,4	16,2
Альбит	6,0 (6)	4,2	21,8	16,2
Гематит	7,2 (2)	6,0	13,0	14,7
Анкерит	0,6 (3)	3,0 (2)	1,5	11,8
Апатит + анатаз	10,0	–	1,5	–

Примечание: в скобках указано количество анализов.

Основным минералом-концентратором радиоактивных элементов в березитах является пирит, на долю которого приходится 63,7 % урана и 13,6 % тория. Среднее содержание урана в пирите составляет 63,5 г/т. Отмечаются единичные агрегаты пирита с содержанием урана до 100–300 г/т. Содержание тория по единичному определению равно 8 г/т.

Лейкоксен из кварц-серицит-пиритовых метасоматитов концентрирует в себе до 4,7 % урана и 7,1 % тория. Содержание элементов в нем, соответственно, составляет 14,3 и 4,0 г/т.

Распределение урана в пирите и лейкоксене, по данным трековой радиографии, равномерно и характеризуется высокой плотностью (рис. 3.8). Это позволяет предполагать, что концентрация урана в пирите происходила одновременно с его образованием.

В кварц-серицит-пиритовых метасоматитах доля «подвижного» урана увеличивается в 1,5–2 раза, по сравнению с неизменными породами. Количество выщелоченного четырехвалентного урана составляет 10,6–37,4 % от всего извлеченного металла.

Расчет и анализ корреляционных связей между содержаниями элементов в метасоматитах показывает, что уран и торий входят в различные ассоциации элементов, между отдельными элементами в которых отмечаются отрицательные корреляционные связи. Уран образует ассоциацию с молибденом, мышьяком, цинком, свинцом и серебром. Торий входит в единую ассоциацию с оловом и бериллием. Между содержаниями элементов первой (молибден, цинк, свинец, серебро) и второй (торий, бериллий) ассоциаций отмечаются отрицательные корреляционные связи.

Таким образом, в ходе развития кварц-светлослюдистых минеральных парагенезисов под воздействием кислых растворов во всем диапазоне условий P-T гидротермального процесса имеет место единообразная тенденция поведения радиоактивных элементов. Эти элементы характеризуются ми-

нимальной миграционной способностью с тенденцией к концентрации в минералах-концентраторах или собственных минералах. Радиоактивные элементы, приносимые в данную фациальную обстановку, имеют тенденцию к осаждению с формированием локальных, а в низкотемпературных условиях – и рудных концентраций. Во всех случаях происходит перераспределение урана и, реже, тория. Формы нахождения урана изменяются. Увеличивается доля металла в форме собственных минеральных образований или изоморфной примеси, по сравнению с неизменными породами, в которых часто преобладает рассеянная форма урана.

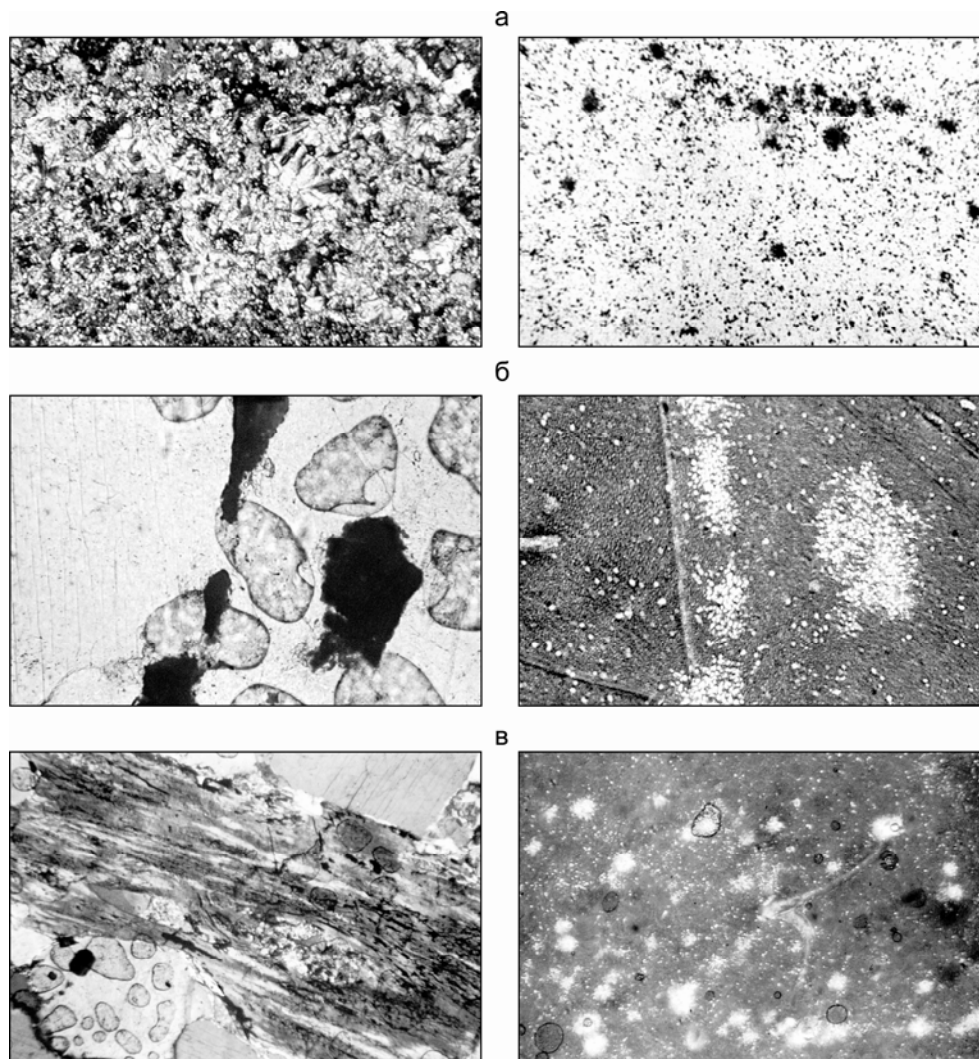


Рис. 3.8. Распределение урана в березитах.
Слева – шлиф, справа – детектор-лавсан: а – общий вид. Увеличение 40X. Николи X;
б – приуроченность урана к лейкоксену. Увеличение 90X. Николи X;
в – микровключения урановых минералов в хлоритизированном биотите.
Увеличение 90X. Николи X

Проявление железомангний-кальциевого метасоматоза под воздействием растворов (от слабощелочных до близонейтральных) приводит к формированию пропилитов различных температурных ступеней образования, а также разнообразных скарнов. Все эти метасоматиты в вещественном отношении характеризуются преобладанием в минеральных парагенезисах таких минералов, как эподиты, хлориты, амфиболы, пироксены, гранаты и др. К этой же группе метасоматитов в качестве особой подгруппы могут быть отнесены проявления более сложных минеральных парагенезисов, включающих, кроме перечисленных минералов, щелочные полевые шпаты или щелочные темноцветные минералы. По мнению Е.В. Плющева (1978), радиогеохимические особенности метасоматитов обеих подгрупп сходные.

Сведения по радиоактивности **скарнов** достаточно многообразны. Эти данные свидетельствуют о весьма широком диапазоне содержаний радиоактивных элементов в скарнах. Концентрация урана в скарнах различного типа колеблется от 0,6 до 2700 г/т. Для тория, соответственно, эти значения варьируют от 0,1 до 500 г/т. Средние значения отношения Th/U изменяются от 0,02 до 6,3. При этом большей части скарнов (75 % всех проб) присуща урановая природа (Th/U < 2,5), и, более того, ~ 40 % из них имеют отношение Th/U < 1. Лишь для единичных скарнов характерна смешанная и ториевая природа радиоактивности.

В то же время, опубликованные сведения о радиоактивности скарнов противоречивы. Так, Е.В. Плюшев с соавторами (1978) отмечают, что имеющиеся данные свидетельствуют о низкой радиоактивности скарнов и что только в единичных, пока еще не совсем понятных, случаях фиксируются повышенные концентрации урана и тория в минералах скарнов. Однако в литературе имеются указания и на то, что уран накапливается в приконтактных зонах магматических тел, которые играют роль геохимического барьера. Некоторые исследователи приводят данные о том, что процесс скарнообразования сопровождается привнесением урана и выносом тория по отношению к контактирующим породам.

Изучение распределения радиоактивных элементов в зонах скарнирования по частным разрезам показывает, что во всех случаях концентрация урана в скарнах значительно выше, чем в известняках. Концентрация же тория в одних случаях равна или даже несколько меньше таковой в известняках, в других случаях его содержание несколько выше. По отношению к интрузивной породе уровень накопления элементов в скарнах варьирует значительно. Иногда содержание микрокомпонентов постепенно уменьшается от интрузива к зоне скарнирования, однако такая тенденция наиболее характерна для тория. Уран же чаще всего характеризуется привнесением в зону интенсивного скарнирования. Анализ усредненных значений концентраций радиоактивных элементов по разным зонам скарнирования это убедительно подтверждает (табл. 3.15).

Среднее содержание урана и тория по зонам скарнирования, г/т

Зоны	Порода, зона	Содержание, г/т		Th/U
		уран	торий	
1	Гранит, гранодиорит	4,0 (7)	9,3	3,1
2	Эндоскарн	11,1 (9)	5,4	0,5
	в том числе скарнированный диорит	25,5	8,0	0,3
3	Центральная зона скарнов	12,9 (35)	3,9	0,3
	в том числе пироксеновый скарн	4,0	5,0	1,3
	гранатовый скарн	7,4	4,9	0,7
4	Экзоскарн	3,1 (14)	2,1	0,7
	в том числе волластонитовый скарн	2,5	1,6	0,7
5	Мраморизованные известняки	2,6 (9)	1,1	0,7
6	Известняки	3,0	1,0	0,3

Примечание: в скобках указано количество анализов.

Изучение особенностей распределения урана методом осколковой радиографии позволило детальнее проследить его поведение при скарнообразовании. Установлено, что формирование волластонитовых и пироксеновых скарнов сопровождается выносом урана. Главными минералами-носителями урана в этих породах являются реликтовые акцессории (апатит, сфен). Кроме того, фиксируются микровключения собственных минералов урана. При замещении пироксена актинолитом концентрация урана в породе увеличивается в 5–6 раз. Однако и здесь главным минералом-концентратором урана выступает также сфен, но второй генерации, образующейся после пироксена.

При образовании гранатовых, гранат-эпидотовых скарнов наблюдается увеличение концентрации урана. Уран в этих породах локализуется, главным образом, в гранатах, реже он фиксируется в сфене, ортите и в виде недиагностируемых микровключений собственных минералов. Наибольший привнос урана устанавливается при формировании гранат-везувиановых скарнов. Содержание урана в этих образованиях в 10 раз превышает концентрации элемента в интрузивных породах. Основными минералами-концентраторами металла являются везувиан либо редко встречающиеся акцессорные: ортит, сфен и апатит (табл. 3.16). В некоторых скарновых телах повышенные содержания радиоактивных элементов установлены в эпидоте.

Наиболее благоприятны для накопления урана в скарнах условия флюидно-водных фаз метасоматоза (по П.П. Пилипенко, 1939), температура которых ниже 500 °С. Начальным этапом накопления урана в скарнах следует считать момент формирования эпидота и везувиана. В этих же минералах происходит накопление редкоземельных элементов. На более поздних этапах уран образует собственные минералы. Анализ корреляционных связей содержаний химических элементов в скарнах показывает, что уран и торий

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

входят в единую геохимическую ассоциацию с лантаном, германием, бериллием. Кроме того, для тория характерны устойчивые положительные корреляционные связи с барием, цинком, цирконием, литием, ванадием, висмутом и свинцом, а для урана – с оловом.

Таблица 3.16

*Уровни накопления радиоактивных элементов в минералах скарнов
(по Л.П. Рихванову, 2002)*

Минерал	Золоторудные скарны			Медно-молибденовые скарны		
	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U
Гранаты	$\frac{0,86}{<0,10-1,24}^{(13)}$	$\frac{3,38}{1,3-13}^{(13)}$	3,9	$\frac{5,1}{0,3-18,7}^{(4)}$	$\frac{1}{1}^{(4)}$	0,2
Эпидот	$\frac{0,6}{0,5-0,8}^{(12)}$	$\frac{3,4}{2,2-4,5}^{(12)}$	6,7	$\frac{24,4}{5,5-50}^{(14)}$	$\frac{3,3}{3-4}^{(5)}$	0,1
Пирит	$\frac{0,2}{0,1-0,6}^{(13)}$	$\frac{3}{1-5}^{(13)}$	15	$\frac{0,1}{0,1}^{(4)}$	$\frac{1,2}{1,2}^{(1)}$	12
Пироксены	$\frac{2,5}{0,1-10,6}^{(16)}$	$\frac{5,8}{1,5-20,0}^{(16)}$	2,3	$\frac{1,3}{0,1-2,7}^{(13)}$	$\frac{1}{1}^{(13)}$	0,8
Кварц	$\frac{0,6}{0,6-0,7}^{(12)}$	$\frac{2,8}{1,0-4,5}^{(12)}$	4,7	$\frac{0,1}{0,1-0,2}^{(11)}$	$\frac{1}{1}^{(11)}$	10
Амфибол	$\frac{3,8}{0,1-32,8}^{(13)}$	$\frac{7,8}{1-18}^{(13)}$	2,0	$\frac{0,8}{0,1-2,2}^{(12)}$	$\frac{1}{1}^{(12)}$	1,2
Кальцит	$\frac{2,76}{0,55-19}^{(2)}$	$\frac{1,15}{1-1,3}^{(2)}$	0,4	$\frac{0,20}{0,1-0,8}^{(13)}$	$\frac{1}{1}^{(13)}$	5
Магнетит	$\frac{0,2}{0,1-0,3}^{(3)}$	$\frac{1}{1}^{(2)}$	5	$\frac{6,2}{6,2}^{(1)}$	$\frac{1}{1}^{(1)}$	0,2
Молибденит	–	–	–	$\frac{3,7}{1,5-8,1}^{(14)}$	$\frac{1}{1}^{(14)}$	0,3
Халькопирит	–	–	–	$\frac{0,5}{0,5}^{(12)}$	$\frac{1}{1}^{(12)}$	2
Волластонит	–	–	–	$\frac{1,3}{0,1-2,7}^{(3)}$	$\frac{0,1}{0,1}^{(3)}$	0,1
Ортит	–	–	–	200	–	–
Апатит	–	–	–	20	–	–
Сфен	–	–	–	10	–	–
Везувиан	–	–	–	53	–	–

Примечание: в числителе – среднее содержание; в знаменателе – минимальное и максимальное содержания; в скобках – количество анализов; прочерк – нет данных.

В общем случае среди скарновых образований можно выделить две группы продуктивных скарнов. Первая группа (медно-молибден-вольфрамовые, железорудные) характеризуется значительными концентрациями урана и пониженным количеством тория, а вторая (золоторудные скарны) выделяется низкими концентрациями обоих радиоактивных элементов. Величина торий-уранового отношения в скарнах второй группы, как правило, больше единицы.

Представляется, что причину такой двойственной радиогеохимической специализации скарновых месторождений следует искать в особенностях формирования этих специфичных продуктов постмагматической деятельности.

В пропилитизированных породах устанавливаются различные уровни накопления радиоактивных элементов. Данные по поведению радиоактивных элементов в процессе пропилитизации в литературе несколько противоречивы. С одной стороны, отмечается, что при пропилитизации не происходит выноса урана, с другой – Е.В. Плющев и др. (1978), А.Е. Степанов (1976) утверждают, что процесс пропилитизации вулканогенных пород приводит к снижению концентрации элементов и увеличению торий-уранового отношения.

Имеющийся в нашем распоряжении фактический материал по территории Алтае-Саянской складчатой области свидетельствует о том, что процесс пропилитизации сопровождается накоплением урана и тория (Рихванов, 2002). При этом привнос тория менее существен, в результате чего торий-урановое отношение в пропилитах ниже, чем в исходных породах.

Изучение распределения U в неизмененных и пропилитизированных разностях андезито-базальтовых порфиритов проводилось методом f-радиографии. Установлено, что 70–80 % урана в неизмененных породах находится в основной массе. На порфиновые выделения плагиоклаза приходится 2–8 % металла, на разложенные темноцветы – 10–12 %. Около 5 % урана заключено в акцессорных рудных минералах. Уран в основной массе распределен весьма равномерно, и лишь единичные его скопления отмечаются над зернами титаномагнетита.

В интенсивно пропилитизированных породах содержание урана возрастает в 6,5 раза, а тория – в 3,8 раза. При этом на реликты исходной породы приходится 10–12 % урана, а на вновь образованные минералы – 50–60 %. Остальная масса элемента приурочена к межзерновому пространству и микротрещинам.

Основными новообразованными минералами-концентраторами урана в пропилитах (табл. 3.14) являются хлорит, эпидот и пирит, на долю которых приходится 42,5 % содержащегося в породе урана. Торий концентрируется в основном в апатите и хлорите (47,5 % от общего его содержания). В породообразующих минералах уран находится в форме рассеяния, распределение его в хлорите и эпидоте резко неравномерно.

Анализ поведения радиоактивных элементов в ряду последовательно образующихся минералов пропилитов показывает, что их поведение согла-

суется с изменением кислотности-щелочности растворов от начала пропилитизации (образование хлорита) к заключительному этапу (формирование пирита). Так, в начальный, более щелочной, этап (при преобладании натрия над калием) происходит накопление урана и тория. Повышение кислотности растворов с сохранением отношения натрия к калию (формирование альбита) не приводит к накоплению элементов. Дальнейшее повышение кислотности, а также возрастание активности калия сопровождается накоплением урана в эпидоте и пирите, тогда как торий обнаруживает обратную тенденцию.

Выщелачивание урана из пропилитизированных пород, проведенное по методике Л.В. Таусона (1961), показало, что при пропилитизации увеличивается количество легко выщелачиваемого урана с 8 (неизменные разности пород) до 31 % (в метасоматитах). При этом основная часть элемента извлекается без дополнительного окисления четырехвалентного урана. При первом извлечении выщелачивается до 75 % «подвижного» урана. Количество выщелоченного четырехвалентного урана не превышало 0,06 г/т. Вероятно, выщелоченный уран извлечен из межзернового пространства и микротрещин, на долю которых приходится от 28 до 40 % всего урана породы.

Исследование корреляционных связей содержаний элементов в пропилитах показывает, что уран и торий образуют единую ассоциацию со стронцием и фосфором. Для урана характерна также положительная корреляционная связь с серебром, а для тория – с оловом и бериллием. В пропилитах отмечается отрицательная корреляционная связь тория с молибденом, который, в свою очередь, имеет положительную связь с цинком, галлием и мышьяком.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что в фациях железомангний-кальциевого метасоматоза во всем диапазоне термодинамических условий происходит перераспределение и накопление урана.

Проявления щелочного метасоматоза выражено в формировании щелочных кварц-альбит-микроклиновых метасоматитов, альбититов и эйситов.

В ходе щелочного натрового метасоматоза формируются разнообразные **альбититы**, в которых преобладающий альбит ассоциирует в различных диапазонах Р и Т с характерными темноцветными минералами (с хлоритом или актинолитом или щелочными амфиболами и пироксенами). Накопление урана и тория при формировании альбититов отмечалось многими исследователями (Плющев, 1972; Brimhall, Adams, 1969; и др.).

В качестве концентраторов радиоактивных элементов выступают апатит, разновидности циркона, минералы титана. Дисперсия распределения элементов возрастает. Формируются локальные, в том числе и рудные, концентрации урана и тория, как правило, пространственно разобщенные. При этом торий концентрируется даже в относительно низкотемпературных метасоматитах. Радиогеохимические особенности альбититов и кварц-

светлослюдистых метасоматитов во многом сходны и противоположны пропилитам и калиевым метасоматитам.

Содержания урана и тория в **кварц-полевошпатовых (кварц-альбит-микроклиновых) метасоматитах** нередко превышают как кларки этих элементов в земной коре (на порядок и более), так и средние содержания этих элементов во вмещающих породах (граниты). Среднее содержание урана в изученных разностях метасоматитов составляет 40,9 г/т, тория 61,5 г/т, а торий-урановое отношение равно 1,5 (табл. 3.13). Величина торий-уранового отношения в большинстве фаций данных метасоматитов колеблется от 1,1 до 2,5 и только в рибекит-альбитовых метасоматитах этот показатель > 3.

Закономерности накопления урана и тория в породах и их минералах соответствуют изменению кислотности-щелочности растворов, которое наряду с химическими свойствами элементов, является основным фактором в процессах концентрирования и рассеяния радиоэлементов.

Для ранних продуктов щелочного калийнатрового метасоматоза характерно накопление как урана, так и тория. При этом величина торий-уранового отношения несколько выше, чем у исходных пород. Начало формирования продуктов кислотной стадии метасоматоза сопровождается понижением содержания урана и тория, по сравнению с исходными породами.

В позднещелочной стадии калийнатрового метасоматоза, представленной кварц-микроклиновыми, рибекит-амазонитовыми, кварц-альбитовыми и альбитовыми метасоматитами, наблюдается устойчивая тенденция к увеличению содержания урана, тогда как концентрация тория сохраняется на уровне его накопления в продуктах кислотной стадии.

На заключительных стадиях постмагматического процесса имеет место еще более контрастное разделение урана и тория. При этом не только изменяется концентрация урана, но и увеличивается количество легкоподвижного металла.

Максимальное накопление РАЭ отмечается в фергюсоните, монаците, цирконе, т. е. в тех минералах, в которых возможен широкий изоморфизм урана, тория, циркония и редких земель. Обращает на себя внимание сравнительно низкая концентрация элементов в ортите. Торий-урановое отношение в этих минералах-концентраторах колеблется от 0,06 в фергюсоните до 30 в монаците. Повышенные концентрации РАЭ отмечаются в пирите.

Изучение особенностей распределения урана методом f-радиографии показало, что в цирконе и фергюсоните элемент находится в виде изоморфной примеси и накапливается в процессе роста этих минералов. В пирите уран, преимущественно, распределяется на гранях кристаллов и, по видимому, концентрируется в процессе сорбции (рис. 3.9).

В микроклине и рибеките, содержащих большое количество урана, последний находится в виде микровключений собственных минералов, от которых на микрорадиографии образуются многолучевые звезды (рис. 3.10).

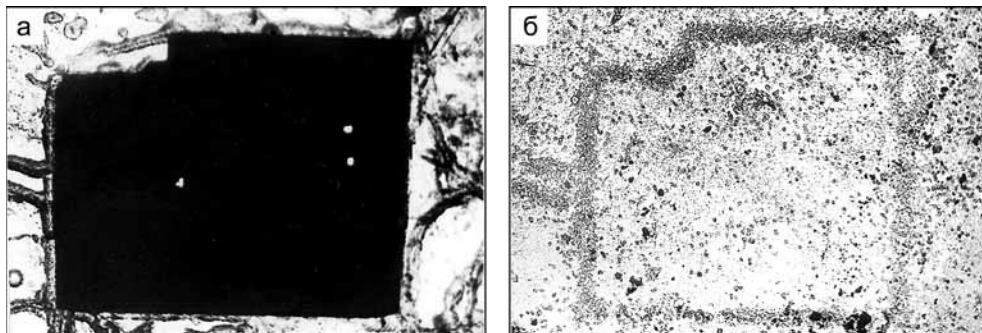


Рис. 3.9. Приуроченность урана к граням пирита из кварц-полевошпатовых метасоматитов (квальмитов). Вокруг кристалла пирита сформировалась кайма гидрослюдистого минерала: а – шлиф; б – детектор-лавсан. Увеличение 25X. Николи X

Выщелачивание урана, по методике Л.В. Таусона (1961), из метасоматитов показало, что от 74 до 100 % металла находится в легкоподвижной форме и преимущественно в шестивалентном состоянии, в то время как в неизмененных породах доля «подвижного» урана составляет 13–30 %.

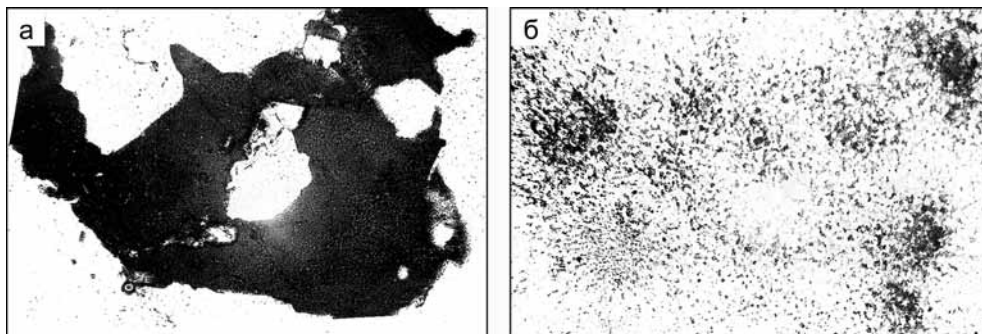


Рис. 3.10. Распределение урана в кварц-полевошпатовых метасоматитах (квальмитов). Приуроченность урана к рибекиту: а – шлиф; б – детектор-лавсан. Светлое – амазонит. Увеличение 25X. Николи X

Анализ корреляционных связей содержаний элементов в кварц-альбит-микроклиновых метасоматитах показывает, что уран и торий образуют единую ассоциацию со свинцом и германием. Кроме того, для урана характерна устойчивая положительная корреляционная связь с цирконием, фосфором, молибденом, серебром и мышьяком, а для тория – с оловом. В отдельную ассоциацию в метасоматитах выделяются кобальт, никель, ванадий и литий, причем для элементов этой ассоциации характерны многочисленные отрицательные корреляционные связи с ураном, германием, цирконием, фосфором, серебром и молибденом.

Изменение силы корреляционных связей между ураном и торием указывает на разделение на поздних этапах развития гидротермальных систем геохимически родственных радиоэлементов, на что неоднократно обращал внимание В.И. Вернадский (1954).

Щелочной метасоматоз приводит к формированию специфических геологических образований с высокими концентрациями урана и тория, редких и редкоземельных элементов.

В кварц-альбит-гематитовых метасоматитах концентрация урана достигает 126 г/т, а тория 17,5 г/т. Торий-урановое отношение в данных образованиях значительно меньше 1 (табл. 3.13). Содержание урана в метасоматитах, как правило, в 10 раз выше, чем в исходных разностях пород, а вот содержание тория увеличивается незначительно, и в ряде случаев, напротив, уменьшается.

Детальное изучение характера распределения урана в данных образованиях по трекам индуцированного деления урана-235 показало, что уран содержится в породе преимущественно в форме микровключений собственных минералов (рис. 3.11).

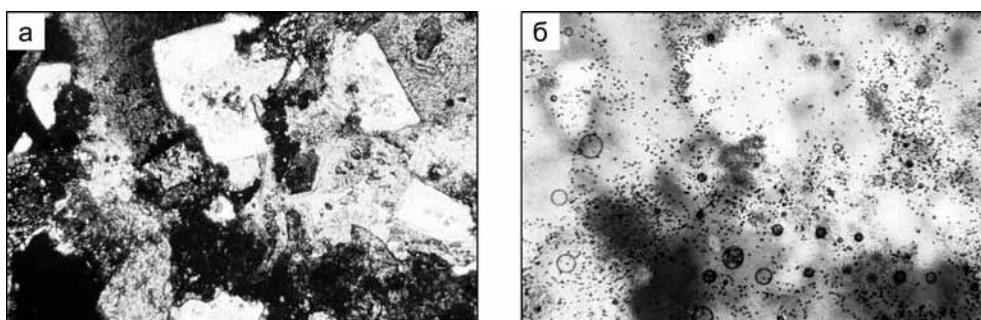


Рис. 3.11. Распределение урана в кварц-альбит-гематитовых метасоматитах: а – шлиф; б – детектор-лавсан. Светлое – кварц. Николи \times увел. 45

На долю пороодообразующих минералов приходится значительная часть всего урана и тория породы (табл. 3.14), в том числе на новообразованные минералы – около 68–73 % урана и 31–59 % тория. Характерной особенностью альбита данных метасоматитов является исключительно большая насыщенность гематитом. Это, по-видимому, и определило высокую концентрацию в нем урана. При этом хорошо видно, что уран концентрируется именно на тех участках альбита, где он пропитан гематитом. В альбитах же, где такого осадителя нет, уран распределен равномерно и концентрируется только в дефектах. Эта особенность локализации металла объясняет значительную дисперсию его содержания в минерале.

Кварц в данных метасоматитах представлен криптокристаллической разновидностью и максимальное его количество наблюдается во внутренней зоне, где он является основным минералом-концентратором. Анализ пространственного распределения урана по данным трековой радиографии позволяет предполагать, что для кварца устанавливается такой же механизм фиксации урана, который описан выше для альбита, т. е. повышенная концентрация в нем элемента обусловлена наличием восстановителя в форме гематита. В кварце, который не содержит значительных количеств гематита, уран распределяется по границам зерен.

Выщелачивание «подвижного» урана из кварц-альбит-гематитовых метасоматитов показало, что 50–65 % урана породы легко выщелачивается. При этом основная часть металла извлекается без дополнительного окисления четырехвалентных ионов.

В минералах, составляющих последовательный ряд, в начальную более щелочную стадию, при преобладании активности калия над натрием, наблюдается накопление урана и тория. Затем, по мере нейтрализации растворов и повышения активности натрия, снижается уровень накопления радиоэлементов. Дальнейшее падение температуры и повышение кислотности сопровождаются значительной концентрацией урана и менее значительным накоплением тория.

Анализом корреляционных связей содержаний элементов в данных метасоматитах установлено, что уран и торий, как правило, входят в разные ассоциации элементов. Для урана характерны положительные корреляционные связи с молибденом, свинцом, медью, мышьяком, никелем, а для тория – с цирконием, ниобием, бериллием и титаном. Между ураном и торием величина корреляционной связи близка к нулю, а в ряде случаев является отрицательной.

Исследования показали, что среди всего многообразия метасоматических формаций выделяются радиогеохимически специализированные. К ним относятся грейзены, кварц-полевошпатовые, кварц-серицит-пиритовые (березиты), кварц-альбит-гематитовые (эйситы) метасоматиты и локально развитые аргиллизиты.

Первые три типа метасоматических образований являются вмещителем комплексных ториевых, уран-ториевых руд с танталом, ниобием, редкими землями и т. д. Наличие этих радиогеохимически специализированных метасоматитов может служить благоприятным региональным критерием для выделения площадей, перспективных для выявления комплексных редкометалльных месторождений.

Однако наиболее перспективные находки урановой минерализации (месторождения и рудопроявления) установлены в полях развития эйситов, березитов и локально развитых аргиллизитов. Наличие подобных метасоматитов может быть использовано как районный и локальный поисковый критерий для выделения площадей, соответствующих рудному узлу и месторождению.

Главными этапами формирования радиогеохимически специализированных метасоматических формаций (рядов), отвечающих прежде всего за эпигенетическое перераспределение и накопление урана, являются эпохи тектономагматической активизации.

Процессы метасоматического преобразования пород, приводящие к существенному перераспределению и накоплению урана, формируют специфический радиогеохимический облик регионов, выражающийся в наличии линейных радиогеохимических зон. Эти зоны имеют резко дифферен-

цированные радиогеохимические поля с существенным привносом урана, для которого нередко характерно избыточно контрастное распределение.

Обобщенная радиогеохимическая модель гидротермально-метасоматического процесса представлена на рис. 3.12.

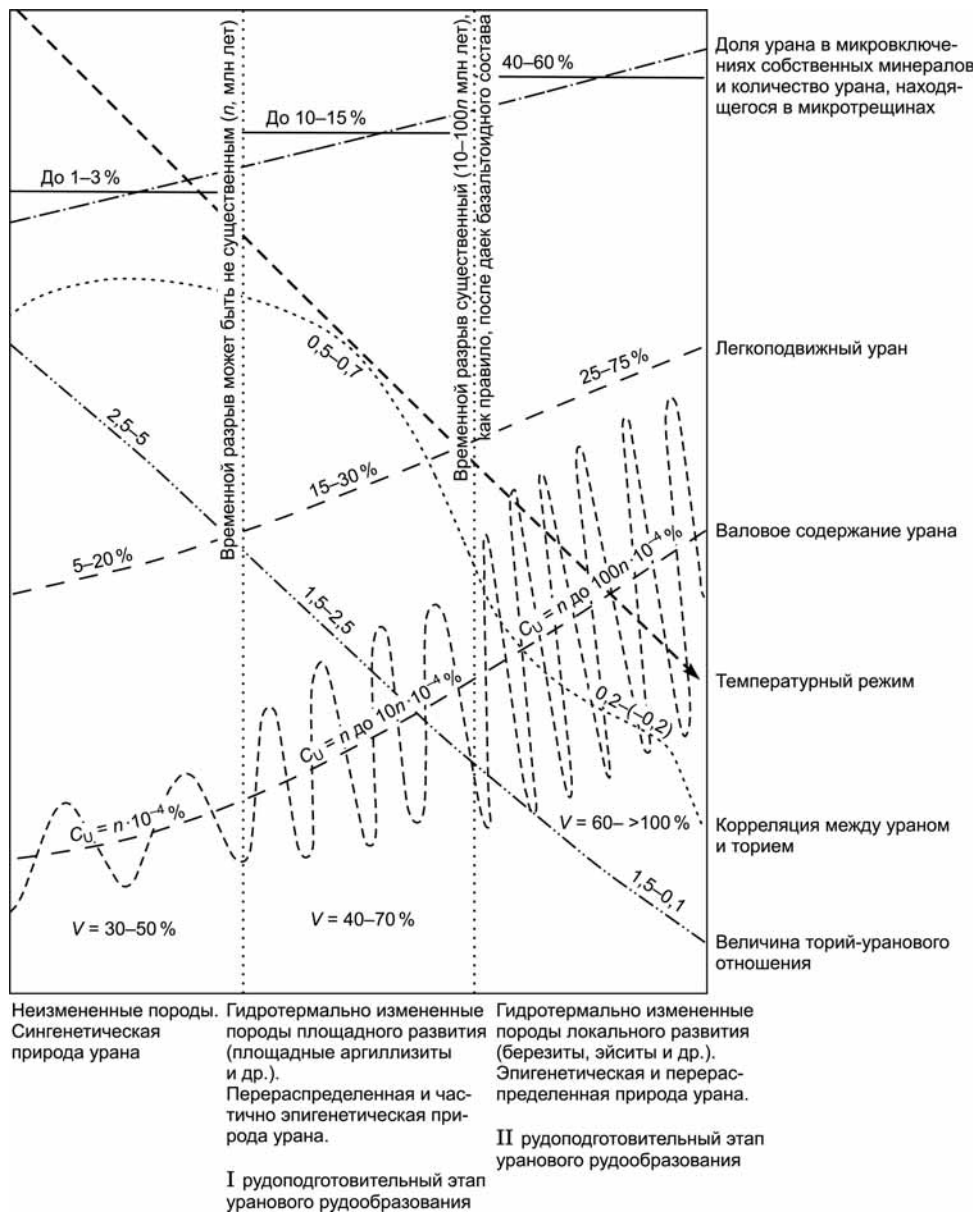


Рис. 3.12. Обобщенная радиогеохимическая модель гидротермального процесса (по Л.П. Рихванову, 2002): V – коэффициент вариации

На ранних, более высокотемпературных, стадиях гидротермального процесса уран и торий ведут себя идентично. Их концентрации увеличиваются от неизменных пород к интенсивно переработанным разностям. Между ураном и торием существует положительная корреляционная связь.

При последующем понижении температуры гидротермального минералообразования намечается различие в поведении радиоактивных элементов. В целом у радиоэлементов сохраняется тенденция к накоплению, но уран накапливается более интенсивно, а концентрация тория увеличивается не существенно. Между ураном и торием не устанавливается и существенной корреляционной связи, тогда как между ураном и молибденом таковая усиливается. Величина торий-уранового отношения является четким индикатором изменения температуры и кислотности-щелочности среды, и она имеет тенденцию к снижению.

Процессы метасоматической переработки существенно изменяют форму нахождения рудообразующих элементов. Из форм равномерного рассеяния уран переходит в формы микровключений собственных минералов, концентрируется в микротрещинах. Гидротермальные процессы, формирующие ранние продукты метасоматоза (регионально развитые аргиллизиты, пропициты и др.), являются рудоподготовительными. Происходит автолизия минералов и минеральных агрегатов от урана, перегруппировка и существенное перераспределение с образованием субфоновых концентраций, фиксируемых при радиогеохимических исследованиях. При этом наблюдается существенное увеличение содержания легковывелачиваемого металла. Метасоматические процессы следует рассматривать как рудоподготовительные этапы формирования урановых месторождений, особенно в тех случаях, когда гидротермальному преобразованию подвергаются специализированные радиогеохимические формации (гранит-липаритовая, базальт-андезит-дацит-липаритовая и др.) в областях континентального рифтогенеза. Основную роль данные процессы играли в зонах развивающихся глубинных структур и в пределах вулканотектонических образований.

Важно подчеркнуть и другой общий вывод проведенного рассмотрения. Ведущими факторами, определяющими миграционную способность урана и тория, являются кислотность-щелочность гидротермального раствора, а не термодинамические параметры. Это не значит, что последние не влияют на радиогеохимические особенности метасоматитов и на характер процессов рудоконцентрации, но в геохимическом плане данная тенденция является наиболее общей.

3.4.2. Формы переноса урана и тория в гидротермальных растворах

Формы переноса урана. Возможные формы переноса урана в гидротермальных растворах исследовались многими авторами. Наиболее глубокие обобщения сделаны В.Л. Барсуковым и Г.Б. Наумовым.

Возможность переноса урана в тех или иных формах определяется химическими особенностями его поведения в растворах, реальных для природных условий. Рассматривая механизмы переноса урана в гидротермальных растворах, Г.Б. Наумов (1975) отметил, что в настоящее время нет прямых данных о составе растворов, транспортирующих уран совместно с Th, TR и Zr в условиях высокой температуры. Для низко-, среднетемператур-

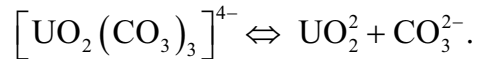
ных условий имеются как прямые определения состава газовой-жидких включений, так и достаточно точные термодинамические расчеты условий равновесия минеральных фаз в конкретных параметрах давления и температур. Суммируя эти данные, установили, что CO_2 является наиболее характерным компонентом растворов. CO_2 обнаруживается в газовой-жидких включениях настуронов, образовавшихся в различных ассоциациях, в том числе лишенных карбонатов в составе жильного выполнения. В минералах, непосредственно предшествовавших отложению настурона, в том числе кварце, содержание CO_2 еще выше. Высокая углекислотность хотя и характерна для ураноносных растворов, все же не является их специфической чертой. Такие же и еще более высокие содержания CO_2 установлены в растворах, формировавших кварц-касситеритовые, кварц-вольфрамитовые, сидеритовые и другие типы гидротермальных жил.

Низкое значение произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного урана (10^{-52}) говорит о том, что уже в слабокислой, а тем более в нейтральной и щелочной среде концентрация ионов U^{4+} ничтожно мала (10^{-10} г/л, при $\text{pH} = 4$, и 10^{-22} г/л, при $\text{pH} = 7$). Возможные изменения константы гидролиза при повышении температуры на $100\text{--}200^\circ$ не приведут к существенным повышением указанных величин. Поскольку гидротермальные ураноносные растворы не могли быть сильно кислыми, уран не мог в них транспортироваться в виде иона U^{4+} , равно как и в виде соединений, легко диссоциирующих в водных растворах с образованием иона U^{4+} (Барсуков и др., 1963).

Гидролиз шестивалентного урана (уранил-иона) не вносит столь строгих ограничений, и концентрация урана даже в слабощелочной среде может достигать ощутимых значений ($3,2 \times 10^{-5}$ г/л, при $\text{pH} = 8$). Повышение температуры увеличивает (хотя и незначительно) растворимость гидроокиси уранила. Однако при наличии в растворе незначительных количеств слабых восстановителей, уранил-ион легко восстанавливается и выпадает в осадок в виде гидрата окиси U^{4+} . Потенциал системы $\text{UO}_2^{2+} + 2e = \text{UO}_2$ (тв.) равен $+0,22$ В. Окислительно-восстановительный потенциал природных вод, лишенных кислорода, обычно колеблется от $+0,20$ до $0,00$ В, а вод, содержащих следы сероводорода, ниже $-0,03$ В. Нет никаких оснований считать, что ураноносные гидротермы обладали высоким окислительным потенциалом, а потому концентрация в них иона уранила (или гидроксоуранила) не могла быть достаточно большой (Барсуков и др., 1963).

По-иному ведут себя комплексные ионы уранила. Сравнение даже краткой физико-химической характеристики ураноносных гидротерм и особенностей поведения комплексных анионов показывает, что наиболее реальной формой переноса урана могут быть уранил-карбонатные ионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Область их существования соответствует кислотности данного типа термальных вод. Низкие значения окисли-

тельно-восстановительного потенциала делают возможным их нахождение в равновесии с рядом природных восстановителей, а устойчивость при нагревании обеспечивает перенос при повышенных температурах. Такие комплексные ионы обнаружены в природных урансодержащих карбонатных растворах, в морской воде и в ряде минералов. Обычные высокие концентрации уголекислоты в ураноносных гидротермах и не слишком низкое значение кислотности среды обеспечивают достаточную концентрацию адденда (CO_3^{2-}), а следовательно, и смещение равновесия в сторону образования комплексных анионов



В условиях повышенной температуры при умеренной щелочности карбонатная форма может иметь меньшее значение, уступая место другим соединениям. Возможно, что в области высоких температур, где уран мигрирует совместно с торием и редкими землями, доминирующей является иная форма их переноса, возможно, фторидная или фосфатная.

Уранилфторидные ионы имеют максимальное развитие в более кислой области, чем карбонат-ионы, а данные по современным термальным водам позволяют с уверенностью говорить о возможности высоких концентраций фтора в ураноносных гидротермах. Ясно, что в уголекислой щелочной среде, где карбонатное равновесие сдвинуто в сторону образования ионов CO_3^{2-} , основной формой нахождения урана будут уранил-карбонатные комплексные анионы. Присутствие иона фтора при условии $[\text{F}^-] \leq [\text{CO}_3^{2-}]$ существенно не влияет на форму нахождения урана и только при условии $[\text{F}^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ фторидная форма может оказаться основной. Роль фтора может возрастать в слабокислой среде, где при неизменной общей концентрации растворенной уголекислоты концентрация ионов CO_3^{2-} быстро уменьшается за счет возрастания концентрации ионов HCO_3^- и недиссоциированных молекул H_2CO_3 . В этих условиях концентрация фтор-иона остается практически постоянной и может значительно превысить концентрацию ионов CO_3^{2-} , даже если общее количество растворенной уголекислоты остается намного большим, чем количество фтор-ионов.

Возможность существования в гидротермах комплексных ионов уранила с органическими аддендами лимитируется возможностью существования в растворах соответствующих органических кислот.

Значение уранил-силикатных комплексных ионов для гидротермальных процессов ограничено различием в гидролизе урана и кремнезема. В пределах температур уранового гидротермального процесса, видимо, трудно ожидать заметного влияния силикатных комплексных ионов урана. Об этом же говорит и тот факт, что при наложении окварцевания на уже сформированные ураноносные жилы настуран обычно является одним из самых устойчивых минералов.

Карбонатные комплексы четырехвалентного урана не обладают достаточной прочностью, чтобы обеспечить заметную транспортировку урана – они быстро разрушаются при нагревании, заключенный в них уран легко окисляется рядом довольно слабых окислителей (например, Fe_2O_3).

Кроме комплексных ионов с одним типом адденда, в сложных по составу растворах могут образоваться смешанные комплексные ионы, например фторкарбонатные или сульфаткарбонатные.

Формы переноса тория

В послемагматических щелочных растворах, насыщенных вышеупомянутыми компонентами, Th может мигрировать в виде комплексных соединений, главными из которых являются карбонатные комплексы типа $[\text{Th}(\text{CO}_3)_n]^{-(2n-4)}$, сульфатные комплексы типа $[\text{Th}(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-4)}$, галоидные комплексы типа $[\text{Th}(\text{F},\text{Cl})_n]^{-(n-4)}$, или $[\text{Th}(\text{CO}_a)_k(\text{F},\text{Cl})_m(\text{OH})_n(\text{HS})_p]^{-2k+m+n+p-4}$. Не менее широкое распространение могут иметь аквакомплексы типа $[\text{Th}(\text{CO}_3)_m(\text{OH})_n \times (\text{H}_2\text{O})_q]^{-(2m+n-4)}$ или $[\text{Th}(\text{F},\text{Cl})_n(\text{H}_2\text{O})_g]^{-(n-4)}$, более растворимые, чем безводные формы тех же соединений (Туровский, Абакиров, 1975).

Таким образом, количество подвижных комплексов Th в гидротермальных растворах может быть очень велико. От них требуется устойчивость в первично-щелочной среде и понижение устойчивости с падением температуры, давления и щелочности раствора.

В послеинтрузивных надкритических, газо- и парообразных кислых растворах, богатых Al, Fe и галоидами, Th может мигрировать в форме комплексных соединений катионного типа $[\text{ThF}]^{+3}$, $[\text{ThF}_2]^{+2}$, $[\text{ThF}_3]^{+1}$, которые, соединяясь с аналогичными комплексами анионного типа $[\text{FeF}_n]^{-(n-3)}$, $[\text{AlF}_n]^{-(n-3)}$, дают достаточно устойчивые и подвижные в этих условиях соединения ThFeF_7 , ThAlF_7 и др. В зависимости от концентрации составляющих компонентов в растворах, Th может образовывать анионные комплексы, а Fe и Al – катионные. Тогда соединения могут приобрести вид $(\text{Me}^{+3}\text{F})(\text{ThF}_6)$. Немаловажная роль в этих процессах, по-видимому, принадлежит простым галоидным соединениям Th (Туровский, Абакиров, 1975).

Позднеинтрузивное минералообразование, в котором Th принимает ограниченное участие, происходит из газообразных щелочных сред, обогащенных щелочами, частично CO_2 . Выявить подвижную форму Th в подобных средах очень затруднительно. Предполагают, что это были какие-то простые окисные соединения в газообразной форме. Не лишено вероятности предположение и о нахождении Th в виде карбонатных и галоидных комплексных соединений типа $[\text{Th}(\text{CO}_3)_n]^{-(2n-4)}$ и $[\text{Th}(\text{FCl})_n]^{-(n-4)}$, которые, как показали экспериментальные исследования, довольно легко переходят в газообразную фазу, оставаясь вполне устойчивыми.

Всё только что изложенное свидетельствует о том, что Th приобретает значительную подвижность в галоидно-карбонатно-сульфатной среде при избытке щелочей и Fe.

3.5. Радиогеохимия метаморфических процессов

Термином «метаморфизм» обозначают разнообразные эндогенные процессы, с которыми связаны те или иные изменения в структуре, минеральном и химическом составе горных пород в условиях, отличающихся от их первоначального образования (Геологический словарь, 1978).

Главными факторами метаморфизма является температура, давление, состав и химическая активность растворов или флюидов. Метаморфические преобразования заключаются в распаде первоначальных минералов, в молекулярной перегруппировке и образовании новых, более устойчивых ассоциаций минеральных видов, т. е. сводятся к частичной или полной перекристаллизации пород с образованием новых структур и, в большинстве случаев, новых минералов.

Метаморфические процессы весьма многообразны по форме проявления и характеру преобразования пород. Они классифицируются с учетом отдельных факторов: термодинамических, физико-химических и геологических условий. Главными типами метаморфизма являются:

- региональный метаморфизм, в том числе ультраметаморфизм;
- контактовый метаморфизм;
- динамометаморфизм.

Региональный метаморфизм представляет собой совокупность метаморфических изменений горных пород, вызываемых односторонним и гидростатическим давлением и температурой. Они проявляются на больших пространствах в связи с формированием подвижных поясов земной коры и находятся вне зависимости от магм. На больших глубинах действие одностороннего давления постепенно затухает, а гидростатического – всё возрастает. Растет и температура, вплоть до проявления ультраметаморфизма и палингенеза. При региональном метаморфизме образуются метаморфические и кристаллические сланцы и гнейсы. Выделяют различные фации регионального метаморфизма: зеленосланцевую, эпидот-амфиболитовую, амфиболитовую, гранулитовую, глаукофановых сланцев и эклогитовую.

Ультраметаморфизм выделяется как крайний случай регионального метаморфизма. С ультраметаморфизмом связаны такие явления, как гранитизация, мигматизация, анатексис, палингенез и реоморфизм.

Контактовый метаморфизм – различные изменения вмещающих пород, обусловленные тепловым и химическим воздействием интрузивных магматических масс. Представляет собой почти изохимическое преобразование пород под влиянием высоких температур вблизи интрузивных тел, происходящее обычно в статических условиях. Интенсивность контактового метаморфизма и характер вызванного им преобразования горных пород зависят от первоначального состава пород, удаленности их от контакта, глубинности процесса, размеров, формы и характера контактов интрузивного тела, состава слагающих его пород, участия в метаморфизме летучих веществ и растворов. Степень преобразования пород убывает в направлении удаления от контакта

с интрузией. Типичными продуктами контактового метаморфизма являются различные роговики. Выделяют фации контактового метаморфизма: альбит-эпидот-роговиковую, роговообманково-роговиковую, пироксен-роговиковую и санидинитовую.

Динамометаморфизм – структурное и, в меньшей степени, минеральное преобразование горных пород под воздействием тектонических сил без участия магмы. Основными факторами динамометаморфизма являются гидростатическое давление и одностороннее давление (стресс). В зависимости от величины и соотношения гидростатического и одностороннего давлений динамометаморфизм либо проявляется в частичной или полной перекристаллизации горных пород без нарушения их сплошности, либо приводит к разрушению, раздроблению пород. Продуктами такого метаморфизма являются катаклазиты, милониты и различные сланцы.

Особым типом динамометаморфизма является ударный метаморфизм – изменения в горных породах и минералах, обусловленные прохождением мощной ударной волны. Единственным известным природным процессом, при котором проявляется ударный метаморфизм, является падение крупных метеоритов. Его особенности: мгновенность проявления, высокие пиковые давления (от 10–100 кбар до Мбар), высокие остаточные температуры (выше 1500 °С) и кинетические реакции преобразования вещества. При ударном метаморфизме возникают высокобарические фазы ряда соединений (коэсит, стишовит, алмаз, рингвудит), происходит дробление минералов, разрушение их кристаллических решеток (появление диаплектовых минералов и стекол).

3.5.1. Содержание радиоактивных элементов в метаморфических породах

Несмотря на довольно большой объем аналитических данных, оценка содержания урана и тория в метаморфических породах представляет довольно сложную задачу, так как их радиоактивность зависит не только от состава и геохимических особенностей первично-осадочных и магматических пород, но также от степени их метаморфизма и метасоматической проработки.

В общем случае содержание радиоактивных элементов в метаморфических породах зависит от двух основных факторов: от их концентрации в исходных породах и от степени преобразования этих пород в условиях метаморфизма. Наиболее обогащены радиоактивными элементами породы развивающиеся по углеродистым, углеродисто-глинистым и другим породам, обогащенным органическим веществом и фосфором, по кислым и щелочным магматическим породам, а обеднены – развитые по карбонатным породам, базитам и ультрабазитам.

Средние оценки содержания урана и тория в метаморфических породах показывают, что они обеднены ураном, по сравнению с исходными породами, и сопоставимы с ними по содержанию тория (табл. 3.17).

Среднее содержание урана и тория в метаморфических, осадочных и магматических породах (по Григорьеву, 2002)

Горные породы, слои	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Метапесчаники/пески, песчаники*	1,7/2,3	7,7/7,8	4,5/3,4
Парагнейсы, сланцы/глины, глинистые сланцы	2,3/4,5	9,2/10,0	4,0/2,2
Карбонатные породы/ карбонатные породы	0,7/2,1	1,7/2,4	2,4/1,1
Параметаморфиты/осадочные породы	2,2/3,4	8,7/7,7	4,0/2,3
Гранитогнейсы/граниты	2,4/3,9	10,0/18,0	4,2/4,6
Метариолиты/кислые вулканиты	-/4,5	9,5/13,0	-/2,9
Метаандезиты/средние вулканиты	-/1,1	16/4,1	-/3,7
Матабазиты/базиты	0,9/0,8	3,9/3,2	4,3/4,0
Ортометаморфиты/магматические породы	2,1/3,2	9,5/14	4,5/4,4

Примечание: в числителе – метаморфические породы; в знаменателе – исходные осадочные или магматические породы; – нет данных.

Отчетливо проявлено возрастание торий-уранового отношения от исходных пород к метаморфизованным. Эта закономерность хорошо просматривается и на обобщенном графике содержания урана и тория в породах различных фаций метаморфизма (рис. 3.13).

Анализ литературных данных по содержанию урана и тория в различных геологических блоках материковой коры свидетельствует о снижении радиоактивности парапород на глубоких уровнях земной коры (Ермолаев, 1996). На Русской платформе среднее содержание урана в осадочном чехле составляет 2,6 г/т при содержании в метаморфическом фундаменте 1,9 г/т. Для Северо-Американской платформы аналогичные характеристики, соответственно, равны: 3,6 и 2,2 г/т.

Данные по снижению радиоактивности осадочно-метаморфических пород с нарастанием интенсивности регионального метаморфизма хорошо согласуются с изотопными наблюдениями многих советских и зарубежных специалистов, выявивших систематические неувязки при определении изотопного геологического возраста пород уран-свинцовым методом. Древние формации еще более удревнены по возрастам, рассчитываемым из отношений: $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. В то же время геохронологическая интерпретация хорошо увязывается по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Такой парадокс объясняется направленной миграцией урана (и тория) при инертности радиогенных свинцов (Ермолаев, 1996).

Радиоактивные элементы перераспределяются из нижних оболочек земной коры в верхние, то есть из условий с более напряженными параметрами P-T в менее напряженные условия. Иначе говоря, в геологической эволюции земной коры возникает и функционирует направленный поток радионуклидов в верхние оболочки планеты.

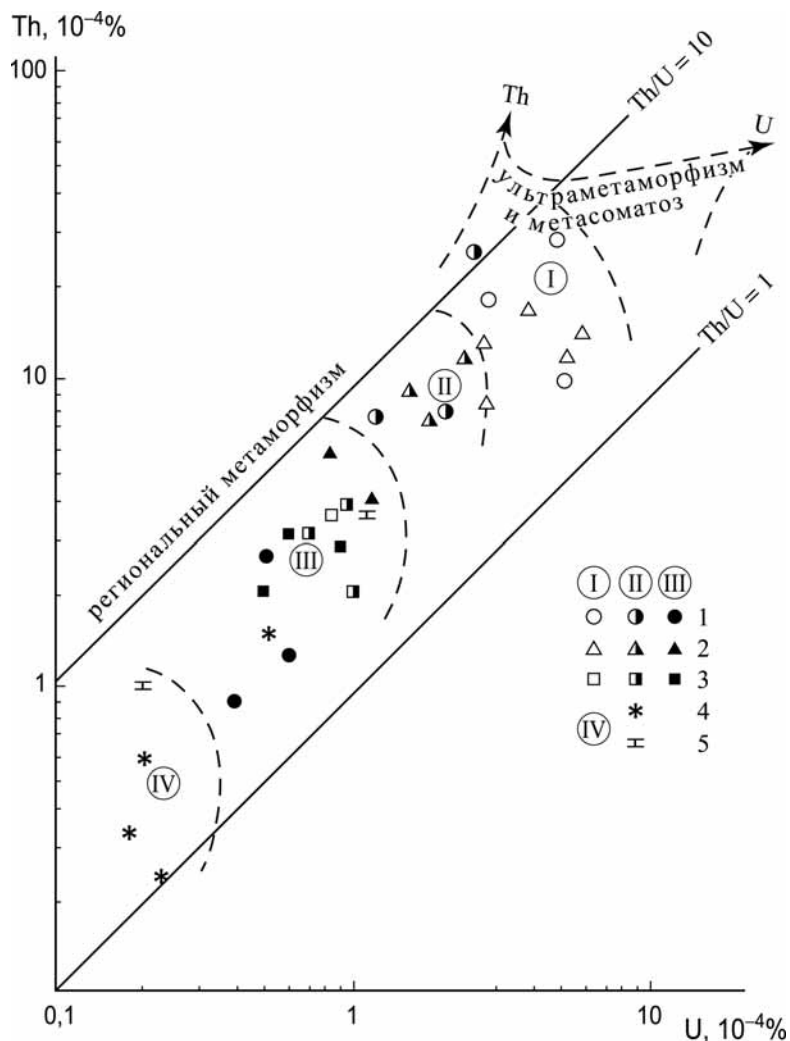


Рис. 3.13. Содержание урана и тория в метаморфических породах (по А.А. Смыслову, 1974).

Фашии метаморфизма (цифры в кружках): I – зеленосланцевая и эпидот-амфиболитовая; II – амфиболитовая; III – гранулитовая; IV – эклогитовая.
 Породы: 1 – гнейсы; 2 – кристаллические сланцы; 3 – амфиболиты; 4 – эклогиты; 5 – метаморфизованные карбонаты

3.5.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в метаморфических породах

Формы нахождения радиоактивных элементов в метаморфических породах принципиально не отличаются от форм их нахождения в магматических и осадочных породах. По сравнению с отдельными типами осадочных и магматических пород, в них уменьшается доля рассеянного урана и возрастает роль минеральных форм нахождения. Обусловлено это мобилизацией и выносом «подвижного» урана, составляющего основную часть рассеянного элемента, в условиях высоких градиентов давления и температур.

Сравнение данных радиографии и результатов выщелачивания урана из минералов и пород различных ступеней метаморфизма приводит к следующим выводам (Митропольский, 1985).

- В породообразующих минералах подавляющее количество урана находится в молекулярно рассеянной форме, по-видимому, в дефектах структур и по плоскости роста кристаллов. Такой уран легко извлекается из минералов слабыми растворителями.
- Молекулярно рассеянный уран присутствует и в акцессорных минералах, но в незначительном количестве.
- В основных концентраторах урана – эпидоте, ортите, сфене и цирконе – почти весь элемент входит изоморфно в кристаллическую решетку.
- В рудных неурановых минералах часть урана находится также в виде изоморфной примеси.
- Значительная доля урана, связанная в форме субмикроскопических включений, отмечается в эпидоте и биотите.

Формы нахождения тория в метаморфических породах недостаточно изучены. На присутствие его в изоморфной форме указывают высокие содержания элемента в ортите, сфене и цирконе, а также данные альфа-радиографии. Однако формы нахождения тория в его главных минерал-носителях – биотите, ставролите и других породообразующих минералах – не выяснены. Можно предполагать только молекулярную форму рассеяния в них или эндокриптное вхождение в кристаллическую решетку алюмосиликатов (Митропольский, 1985). Вероятно также вхождение тория в высокорadioактивные субмикроскопические включения, характерные для биотита.

3.5.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при метаморфизме

3.5.3.1. Уран и торий при региональном метаморфизме

Процессы прогрессивного метаморфизма горных пород обуславливают направленную миграцию урана и тория из термодинамических зон с высокими температурами и давлением в условия с менее напряженными физико-химическими параметрами.

В процессе регионального метаморфизма пород установлено отчетливое снижение концентрации как урана, так и тория. При этом содержание урана изменяется более контрастно, что приводит к возрастанию торий-уранового отношения (табл. 3.17). Согласно данным Я.Н. Белевцева и др., происходит последовательная потеря содержания урана в процессе регионального метаморфизма хемогенных и терригенных отложений от зеленосланцевой до гранулитовой фаций (табл. 3.18).

Содержание урана в сланцах и параgneйсах Украинского щита
(по Белевцеву, 1983), г/т

Осадки	Фации метаморфизма		
	зеленосланцевая	амфиболитовая	гранулитовая
Хемогенные	0,8	0,6	0,4
Терригенные	2,4	1,7	0,7

Эта же тенденция установлена для урана и, в целом, для всех типов метаморфических пород, независимо от исходного субстрата (рис. 3.14).

В физико-химических условиях низкой и средней степеней регионального метаморфизма уменьшается средняя концентрация урана по сравнению с первичными породами. Заметного рассеяния тория в этом случае не наблюдается, в отличие от фаций глубокого метаморфизма. Хорошей иллюстрацией этого служат данные К.Х. Хайера и Дж. Адамса по Балтийскому щиту (табл. 3.19).

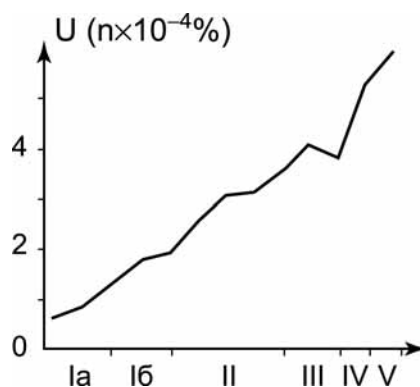


Рис. 3.14. Изменение содержания урана в породах различных фаций метаморфизма (по Я.Н. Белевцеву, 1975).

Фации метаморфизма: I – гранулитовая (а – на высокой; б – на низкой ступени); II – амфиболитовая, III – эпидот-амфиболитовая; IV – зеленосланцевая и эпидот-амфиболитовая; V – зеленосланцевая

Уран и торий в метаморфических породах докембрия
Северной Норвегии (по Heier, Adams, 1965)

Фации регионального метаморфизма	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Эпидот-амфиболитовая	3,45	26,48	7,5
амфиболитовая	1,22	9,39	7,0
Гранулитовая, слабометаморфизованные породы	0,88	4,09	4,8
Гранулитовая, сильнометаморфизованные породы	0,39	0,93	2,2

Если при прогрессивном метаморфизме общий состав исходных пород остается почти неизменным, то в стадию ультраметаморфизма система становится открытой. На этом этапе в систему начинают поступать кремнекислота, щелочи, вода и другие летучие компоненты. На начальных стадиях ультраметаморфизма продолжается вынос урана и тория. По мере углубления процессов ультраметаморфизма, вплоть до реоморфизма гранито-гнейсов и широкого палингенгеза, тенденция выноса радиоэлементов, продолжающая тенденцию прогрессивного метаморфизма, сменяется на противоположную, а именно на мобилизацию рассеянного урана и формирование расплавов повышенной радиоактивности. Эти тенденции ярко иллюстрирует радиогеохимический профиль, пересекающий гранитогнейсовый купол (рис. 3.15) и обобщенный график распределения урана и тория в зонах гранитизации, построенный на основе данных площадного радиогеохимического картирования (рис. 3.16).

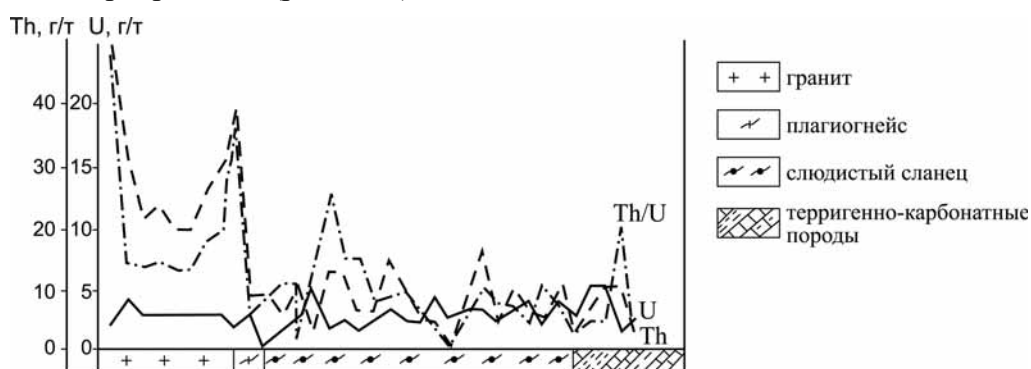


Рис. 3.15. Радиогеохимический профиль по долине р. Туманшетки через Переберинско-Подпорогский гранитогнейсовый купол в Протеросаяне (Арбузов, 1991)

Процессы ультраметаморфизма и связанной с ними палингенно-метасоматической гранитизации довольно широко распространены в пределах докембрийских складчатых областей. Часто они связаны с зонами региональных разломов, обуславливающих динамотермальный метаморфизм и являющихся хорошими проводниками гранитизирующих флюидов. Образующиеся при этом зональные гранитогнейсовые комплексы нередко содержат в себе тела редкометалльных метасоматитов.

В качестве примера можно рассмотреть типовой Переберинско-Подпорогский гранитогнейсовый купол в Протеросаяне (Арбузов, 1986). Изученный район характеризуется наличием ряда гранитометаморфических комплексов, пространственно и генетически связанных с приразломными зонами. Во внутренних частях комплексов, помимо метасоматических плагиогнейсов, гнейсогранитов и гранитов, распространены жильные порфировидные палингенные граносиениты и щелочные граниты, образовавшиеся в прогрессивную стадию процесса гранитообразования. С регрессивной стадией связано формирование редкометалльных грейзеноидов и низко-, среднетемпературных метасоматитов.

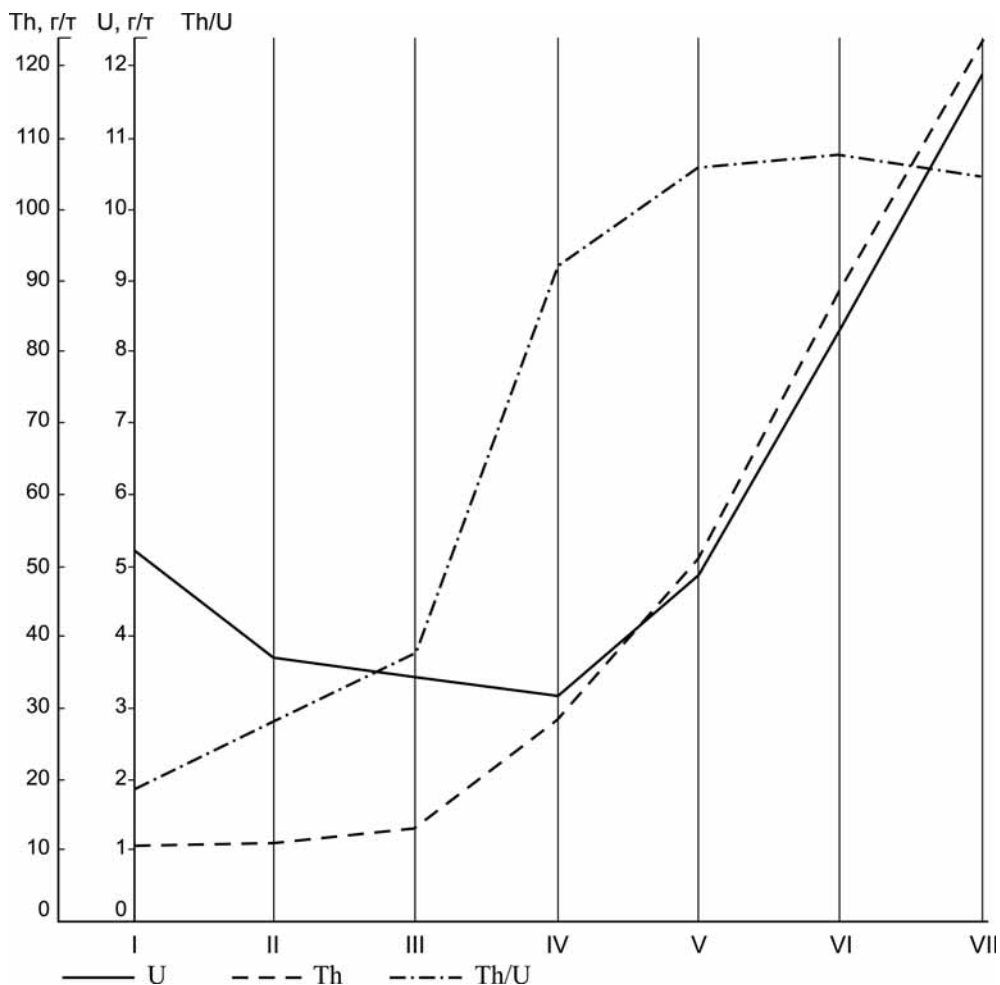


Рис. 3.16. Распределение урана и тория по зонам в пределах Переберинско-Подпорогского гранитогнейсового купола в Протеросьяне (Арбузов, 1991):
 I – глинистые сланцы; II – дуслюдяные сланцы с гранатом; III – плагиогнейсы биотитовые; IV – гнейсограниты биотитовые; V – гнейсограниты биотитовые флюоритизированные; VI – палингенно-анатектические жильные порфиroidные граниты; VII – флюоритизированные палингенно-анатектические граниты

Изучение перераспределения породообразующих элементов в процессе метаморфизма и гранитизации свидетельствует о стабильном выносе железа, кальция, магния, марганца, титана и натрия, в меньшей степени глинозема и фосфора, при постоянном привносе кремнекислоты и калия. Содержание последних увеличивается до 70–74 % и 6–7 %, соответственно, что часто приводит к образованию практически однородных кварц-микроклиновых зон.

Поведение микроэлементов трудно оценить в связи с отсутствием данных о химическом составе гранитизированного субстрата. Однако отмечается последовательное уменьшение содержания V, Cr, Ni, Co при возрастании содержания редких элементов (Nb, Ga, REE, Y), а также Sn, Mo и Pb в направлении от периферии к центру комплекса.

Содержание радиоактивных элементов также закономерно изменяется от вмещающих терригенных толщ к гнейсогранитам и гранитам. Уран рассеивается в процессе нарастания интенсивности метаморфизма в направлении к приразломной зоне. Торий проявляет противоположную тенденцию. Его содержание последовательно увеличивается от зоны к зоне и достигает максимума в палингенных жильных гранитах (рис. 3.16). Корреляция с калием и редкими элементами свидетельствует о привносе тория глубинными гранитизирующими флюидами, источником которых являлись нижележащие архейские толщи. Их плавление в условиях ультраметаморфизма привело к формированию ториеносных жильных гранитов.

В регрессивную стадию процесса гранитизации произошло осаждение вынесенных элементов из остывающих гидротерм. При сопоставлении спектра руд из разных проявлений и месторождений, находящихся в пространственной близости от гранитогнейсового массива, отмечено его сходство с набором элементов, выносимых в процессе гранитизации. Причем в высокотемпературных метасоматитах регрессивной стадии идет осаждение также и некоторых редких элементов. При смене условий на низко-, среднетемпературные накапливаются преимущественно элементы, выносимые при гранитизации.

Данные по определению изотопного возраста свидетельствуют об отсутствии существенного временного перерыва в формировании палингенных жильных гранитов и рудных концентраций гидротермального генезиса (Арбузов, 1989).

Следовательно, изучение зон ультраметаморфизма, гранитизации и сопряженных гидротермально-метасоматических систем может дать в руки геолога реальную возможность прогнозировать оруденение с определенным спектром руд и с предварительной оценкой прогнозных ресурсов.

3.5.3.2. Уран и торий при контактовом метаморфизме

В условиях прогрессивного контактового метаморфизма около гранитов, прорывающих хемогенные и терригенные отложения, также наблюдается миграция урана. Особенно велика потеря породами урана на фоне отторжения углекислоты и воды, а также выгорания органического вещества при контактовом метаморфизме первично обогащенных рудными элементами битуминозных и углеродистых осадков (рис. 3.17).

Согласно расчетам, выполненным Н.П. Ермолаевым (1971) для углеродисто-кремнистых сланцев, имеет место четко выраженное снижение средних концентраций урана на 35–40 % от зоны к зоне в направлении к интрузии. Столь большая разница в концентрациях урана между выделенными зонами заведомо покрывает возможные поправки, появляющиеся при учете изменения объемного веса породы.

Исследования А.С. Митропольского (1985), выполненные для контактово-метаморфизованных пород Алтае-Саянской складчатой области разного исходного состава, показали нетипичное поведение урана. Главное значение, определяющее поведение урана, имеет степень метаморфизма, которой породы испытали до внедрения гранитов. Воздействие последних на песчано-сланцевые породы, ранее измененные в условиях фации зеленых

сланцев, вызывает их перекристаллизацию и приводит к исчезновению хлорита и эпидота – основных минералов-носителей урана. При этом породы теряют около 60 % урана. Аналогичное воздействие гранитов на гранит-порфиры, ранее подвергшихся регрессивному метаморфизму, приводит к потере до 45 % урана. В породах, измененных предшествующим метаморфизмом эпидот-амфиболитовой фации, наблюдается увеличение содержания урана, проявляющееся лишь в непосредственном контакте с гранитами. Уран здесь фиксируется преимущественно в агрегатах рутила и цирконе. При контактовом метаморфизме известковистых алевролитов, испытавших только диагенез, залегающих в кровле куполов гранитного массива, поведение урана подчинялось особенностям развития гидротермально-метасоматических процессов и привело к общему повышению его содержания, достигшему своего максимума в альбит-цоизитовых роговиках.

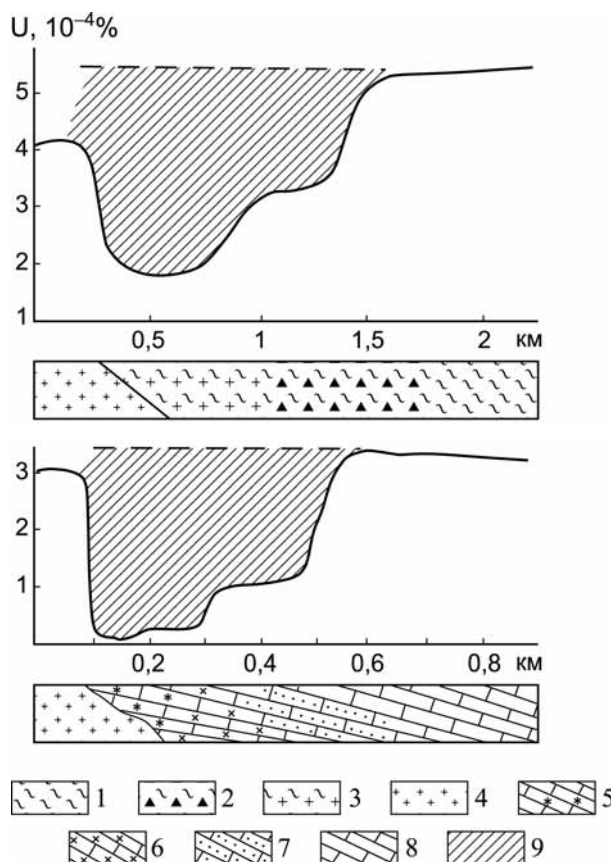


Рис. 3.17. Распределение урана в ороговикованных породах из зон контактового изменения гранитоидных интрузий Средней Азии (по А.А. Смыслову, 1974).

Сланцы: 1 – углеродисто-кремнистые; 2 – слабоороговикованные (биотит-хлоритовые роговики); 3 – интенсивно ороговикованные породы; 4 – гранодиориты. Мраморы: 5 – интенсивно перекристаллизованные; 6 – доломитизированные. Известняки: 7 – окварцованные и частично скарнированные; 8 – неизменные битуминозные; 9 – области выноса урана при контактовом метаморфизме

Основываясь на этих данных, А.С. Митропольский пришел к выводу, что поведение урана в процессах контактового метаморфизма в основном зависит от наличия в преобразуемых породах воды, уголекислоты и других летучих компонентов, потеря которых приводит либо к интенсивной миграции урана из пород, либо к местному перераспределению с фиксацией его в новообразованных акцессорных минералах, обычно в рутиле, цирконе и ортите, вызывая иногда образование локальных концентраций.

Торий при контактовом метаморфизме склонности к выносу не обнаруживает. Имеет место лишь его частичное перераспределение внутри экзоконтактовых зон, что ведет к возрастанию неоднородности концентраций (Ермолаев, 1975).

3.5.3.3. Уран и торий при динамометаморфизме

Согласно ограниченному числу данных по Украинскому щиту, в зонах динамометаморфизма отмечается привнос U, Be и Ga (Белевцев, 1975).

Более поздние данные В.К. Титова и др. (1978) показывают, что в пределах зон разломов происходит значительное перераспределение (привнос и вынос урана и тория), обусловленное динамотермальным метаморфизмом прогрессивной и регрессивной стадий.

На прогрессивной стадии образования бластомилонитов, милонитов и катаклазитов происходит, как и при региональном метаморфизме, вынос урана и тория, достигающий для производных амфиболитовой фации 30–60 % от исходного количества этих элементов во вмещающих породах. В очково-сланцеватых гранитоидах вынос урана и тория минимален и фиксируется лишь на участках максимальной деформации. Отмечено постепенное уменьшение усредненных содержаний урана и тория от неизменных микроклиновых гранитов раннего протерозоя к их очково-сланцеватым разностям и, далее, к милонитам и бластомилонитам (рис. 3.18).

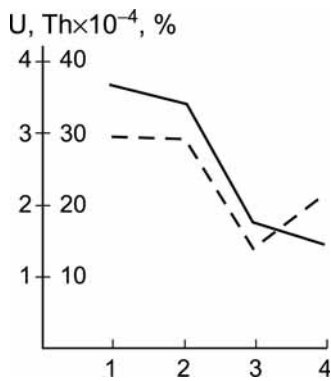


Рис. 3.18. Изменение усредненных содержаний урана и тория при дислокационном метаморфизме микроклиновых гранитов раннего протерозоя (по В.К. Титову и др., 1978).

По оси абсцисс: 1 – гранит; 2 – очково-сланцеватый гранит; 3 – эпидот-хлоритовый милонит; 4 – биотит-амфиболовый бластомилонит

Проведение микрорадиографических исследований с использованием треков индуцированного деления U показало, что наряду с этим происходит и существенное изменение характера распределения и форм нахождения

урана. Если в неизменных гранитах, характеризующихся валовым содержанием урана около $3,5 \times 10^{-4} \%$, треки располагаются относительно равномерно во всей массе пород, то в очково-сланцеватых гранитах и в еще менее радиоактивных милонитах и бластомилонитах они приурочены к основным текстурным элементам – катакластической сланцеватости пород.

В очково-сланцеватых гранитах, бластомилонитах и бластокатаклазитах альмандин-амфиболитовой фации наименьшее скопление треков наблюдается в порфиробластах микроклина и плагиоклаза, содержание урана в которых составляет $1,8 \div 2,0 \times 10^{-4} \%$. Концентрация урана в них почти в 2 раза меньше, чем в порфиробластах этих минералов исходных гранитоидов.

Таким образом, процесс бластеза тектонитов приводит к существенному высвобождению урана из микроклина и плагиоклаза.

Кварц в очково-сланцеватых гранитах, бластомилонитах и бластокатаклазитах обычно представлен двумя генерациями. В первичном кварце содержание урана близко к $2,0 \div 2,5 \times 10^{-4} \%$, а в перекристаллизованном струйчатом кварце оно обычно вдвое меньше, то есть и в этом случае происходит высвобождение урана из минерала. В регенерированном кварце и порфиробластах микроклина и плагиоклаза уран равномерно рассеян, находится в труднорастворимом состоянии и, по-видимому, входит в решетку этих минералов. Мелкозернистая масса бластомилонитов, состоящая из кварца, микроклина, плагиоклаза и биотита, содержит уран в количествах несколько больших, чем валовое содержание его в породе. Заметное увеличение количества урана в мелкозернистой массе наблюдается в случае повышенного содержания в ней биотита. В неизменных биотитах содержание урана обычно низкое ($3 \div 7 \times 10^{-4} \%$), и треки располагаются равномерно. При разложении биотита в краевых частях зерен и по плоскостям спайности, где развиваются титановые минералы и скопления окислов и гидроокислов железа, содержание урана возрастает до $20 \div 50 \times 10^{-4} \%$.

При формировании тектонитов зеленосланцевой фации, наследующих структурный план строения древних зон бластомилонитов, также происходят интенсивные реакции замещения минеральных ассоциаций исходных пород на фоне устойчивого привноса воды, углекислоты и натрия, устанавливаемого по подсчетам баланса вещества и минеральным новообразованиям (хлорит, эпидот, кислый плагиоклаз, карбонат). Тектониты зеленосланцевой фации, незначительно обогащенные радиоактивными элементами, по сравнению с производными альмандин-амфиболитовой фации, резко отличаются от них по существенной роли миграционно способного урана.

В эпидот-хлоритовых милонитах так же, как и в биотит-амфиболовых бластомилонитах, уран распределен чрезвычайно неравномерно. Мелкозернистая масса милонитов, представленная кварцем, микроклином и плагиоклазом, содержит уран в количествах равных или, чаще, даже меньших валового содержания этого элемента в породе. Заметное увеличение концентра-

ции урана наблюдается в основной тонкозернистой ткани тех милонитов, где развиваются серицит, эпидот, хлорит, гидроокислы и окислы железа. Уран сорбируется соссюритом и каолинитом в количестве $3\div 5 \times 10^{-4} \%$. Примерно в таких же концентрациях он находится в сериците. В хлорите, развивающемся по биотиту, содержание урана обычно составляет $5\div 10 \times 10^{-4} \%$. В хлорите, содержащем скопления окислов и гидроокислов железа, количество урана достигает $10\div 50 \times 10^{-4} \%$. Включения высокорadioактивного сфена в хлорите дают на микрорадиографиях густые скопления и «ежи» треков. Гнездообразные густые скопления треков фиксируются и в эпидоте. Наименьшие, поддающиеся подсчету, содержания урана составляют $20\div 25 \times 10^{-4} \%$, что соответствует и минимальным значениям определений (по данным люминесцентного анализа). Наиболее высокие содержания урана чаще всего наблюдаются у эпидота, подвергшегося полностью или частично метамиктному распаду, где уран присутствует преимущественно в сорбционной форме. С такой же формой нахождения урана связаны и его повышенные концентрации в окислах и гидроокислах железа.

Таким образом, наиболее характерной особенностью тектонитов зеленосланцевой фации является появление миграционно способных форм нахождения урана, которые впоследствии могут вовлекаться в рудный процесс гидротермальными растворами. Среди легкоподвижных соединений урана здесь преобладают адсорбированные формы на поверхности кристаллов или отдельных зерен и в трещинках, а также микровключения урановых минералов, приуроченные к дефектам структуры урановых минералов.

Широкие масштабы проявления этого процесса в протяженных на многие километры и глубокопроникающих зонах региональных разломов позволяют рассматривать образования зеленосланцевой фации дислокационного метаморфизма как один из важнейших источников урана при формировании месторождений.

Таким образом, процессы метаморфизма приводят к значительной перегруппировке вещества породы, в том числе рассеянного в ней урана и тория. Кроме того, из пород, вовлеченных в прогрессивный метаморфизм, высвобождаются значительные количества воды и углекислоты, определяющие среду транспортировки радиоактивных элементов. По Н.П. Ермолаеву (1983), реакции перекристаллизации и замещения протекают на границе двух фаз: породообразующий минерал – окружающий пленочный раствор. Из анализа распределения урана методом осколочной радиографии в объеме минеральных зерен следует, что отторжение радиоактивной примеси от горной породы может происходить как при поверхностных явлениях (процессах десорбции в образующуюся при метаморфизме водно-углекислую фазу), так и при перекристаллизации минерала-носителя. В процессе перекристаллизации происходит самоочистка кристаллизующегося вещества от микропримесей, в том числе от урана и тория.

С увеличением внешних параметров метаморфизма (давления и температуры) происходит смена главного механизма перераспределения микропримеси: от десорбции в отделяющуюся или фильтрующуюся водно-углекислую фазу к самоочистке по механизму перекристаллизации и, наконец, к растворению (замещению) минерала-носителя (Титаева, 2000). Правомочность этих представлений подтверждается экспериментами по извлечению урана из метаморфических пород водно-углекислыми растворами. Количество десорбированного урана закономерно снижается от продуктов метаморфизма в условиях зеленосланцевой фации к продуктам гранулитовой фации. В ходе нарастания температуры и давления метаморфическая система отделяет не только уран, но и торий.

Торий, не имеющий подобно урану крупноразмерной окисленной формы UO_2^{2+} , не способной к изоморфизму, не участвует в поверхностных процессах, регулирующих перераспределение урана в условиях низких степеней метаморфизма. Но на высоких степенях торий, подобно урану, отторгается по механизму перекристаллизации.

При ультраметаморфизме имеет место возрастание радиоактивности от ранних этапов процесса к завершающим. В наиболее поздних продуктах – щелочных палингенно-анатектических гранитах и пегматитах ультраметаморфических комплексов – может наблюдаться значительная концентрация урана и тория при обеднении радиоактивной примесью вмещающих пород. Формы миграции радионуклидов в расплавах не ясны. Рудные месторождения урана и тория чисто метаморфического генезиса не известны. Процессы метаморфизма как бы «вскрывают» горные породы, переводя рассеянные в них уран и торий в формы, способные к дальнейшей геохимической миграции.

Вопросы для самопроверки

1. Какие группы магматических пород характеризуются наиболее высокими содержаниями радиоактивных элементов?
2. Как связана радиоактивность магматических пород с содержанием SiO_2 и K_2O ?
3. Как изменяется содержание радиоактивных элементов в процессе дифференциации магматических очагов?
4. Какие главные факторы определяют концентрацию урана и тория в магматических породах?
5. Какие формы нахождения урана и тория характерны для магматических пород?
6. Какова доля урана в магматических породах, приходящаяся на акцессорные минералы?
7. В какую стадию карбонатитового процесса происходит привнос и концентрирование основной массы радиоактивных элементов?
8. Какие формы нахождения урана и тория характерны для карбонатитов?

9. Назовите основные минералы – концентраторы урана и тория в карбонатах.
10. Охарактеризуйте уровни накопления урана и тория в пегматитах.
11. Какие формы нахождения радиоактивных элементов играют наибольшую роль в пегматитах?
12. На какой стадии пегматитового процесса происходит накопление основной массы радиоактивных элементов?
13. Охарактеризуйте закономерности поведения урана и тория в процессе формирования кислотных метасоматитов.
14. Охарактеризуйте закономерности поведения урана и тория в скарновом процессе.
15. Формы нахождения урана в кварц-альбит-микроклиновых метасоматитах.
16. Как изменяется взаимосвязь между ураном и торием в процессе снижения температуры гидротермальных растворов?
17. Как процессы метасоматической переработки изменяют форму нахождения рудообразующих элементов?
18. Как изменяется содержание урана и тория при региональном метаморфизме?
19. Охарактеризуйте закономерности поведения урана и тория при гранитизации.
20. Как изменяется содержание урана и тория при дислокационном метаморфизме?

Глава 4

РАДИОГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

4.1. Уран и торий при формировании коры выветривания

4.1.1. Основные сведения о процессах выветривания

Выветривание – это неравновесный процесс изменения и разрушения минералов и горных пород на поверхности Земли под воздействием физических, химических и биологических факторов. Учение о выветривании получило начальное развитие в трудах почвоведов (В.В. Докучаев, Б.Б. Полынов и др.). Процессы выветривания происходили и происходят непрерывно на всех континентах. Интенсивность выветривания зависит от многих факторов и неодинакова для разных периодов развития земной коры. Интенсивное континентальное выветривание приводит к формированию специфических геологических формаций – формаций кор выветривания. В истории земной коры выделяют эпохи наиболее активного корообразования, когда совокупное действие благоприятных факторов приводило к формированию мощных кор выветривания.

Основные факторы, обуславливающие формирование коры выветривания, – климат, геологическое строение территории, геоморфологические особенности и тектоническая активность.

Основными агентами преобразования горных пород в коре выветривания являются: вода, кислород, углекислота, различные кислоты, микроорганизмы и температура.

Вода – один из наиболее важных агентов выветривания. Она осуществляет растворение, перенос и отложение природных химических соединений в коре выветривания, растворение активных агентов и доставку их на участки преобразования горных пород, разложение минералов материнской породы при гидратации и гидролизе, регулирование физико-химической обстановки процессов преобразования горных пород в корах выветривания путем изменения кислотности-щелочности (рН), окислительного потенциала (Eh) и химического состава растворенных в ней веществ. Главным источником воды в корах выветривания являются атмосферные осадки (метеорные воды). При подземной циркуляции метеорные воды проходят через три зоны: 1 – аэрации, или просачивания; 2 – полного насыщения с активным водообменом; 3 – полного насыщения с замедленным водообменом (рис. 4.1).

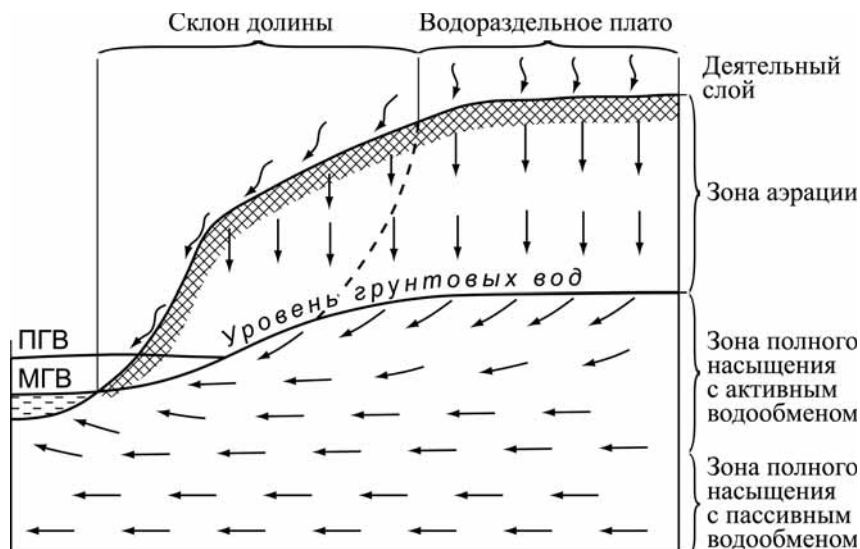


Рис. 4.1. Схема циркуляции подземных вод при благоприятных условиях инфильтрации осадков (по В.И. Смирнову, 1989).
Горизонты речной воды: ПГВ – паводковый; МГВ – меженный

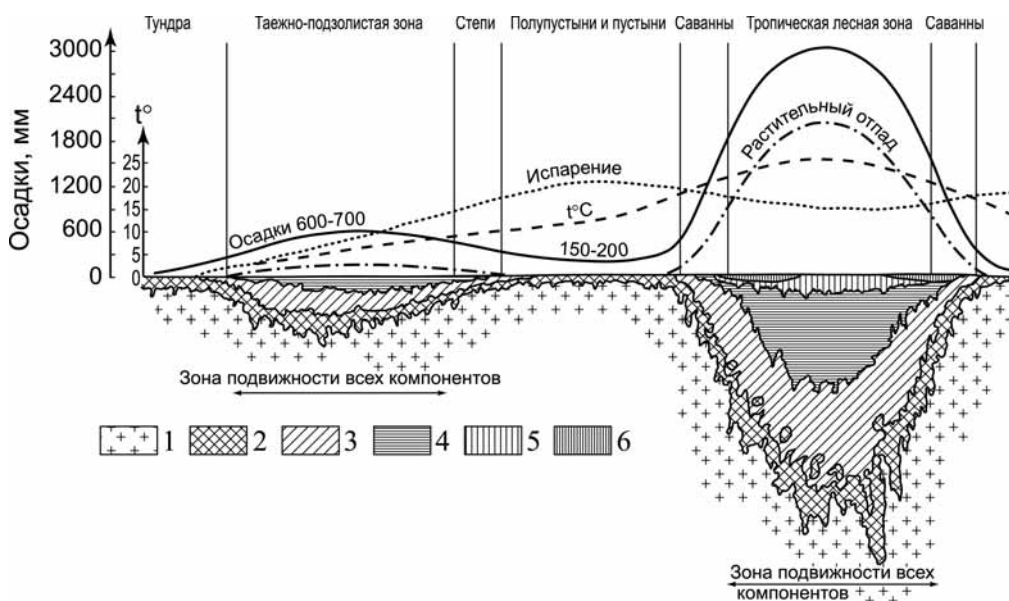


Рис. 4.2. Региональная зональность коры выветривания в региональном сечении (по Н.М. Страхову, 1963):

- 1 – свежая порода; 2 – зона дресвы, химически мало измененной;
3 – гидрослюдисто-монтморрилонито-бейделлитовая зона; 4 – каолининовая зона;
5 – охры (Al_2O_3); 6 – панцирь ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)

Наиболее активные реакции разложения горных пород при участии подземных вод происходят в зоне аэрации выше уровня грунтовых вод. Воды зоны аэрации имеют кислую реакцию, близ уровня грунтовых вод они нейтрали-

зуются, а ниже – приобретают щелочные свойства. Роль воды в выветривании отчетливо видна на схеме взаимосвязи количества осадков и мощности коры выветривания в различных климатических поясах планеты (рис. 4.2).

Кислород, как и вода, играет важную роль в процессах окисления, имеющих большое значение при образовании коры выветривания. В этих процессах участвует кислород атмосферы, растворенный в воде кислород, а также кислород минеральных соединений окислительно-восстановительных реакций.

Углекислота и другие кислоты органического и неорганического происхождения активно участвуют в процессах окисления, интенсифицируют процесс разложения горных пород в коре выветривания, придавая ему определенную направленность.

Как показывают современные исследования, особая роль в разрушении горных пород принадлежит микроорганизмам. Микроорганизмы, главным образом бактерии, регенерируют кислород, углекислоту и ряд органических кислот, поставляя эти важнейшие агенты выветривания в кору выветривания. Они обменивают ионы водорода на катионы породообразующих соединений, поддерживая кислые условия разложения пород и способствуют избирательному накоплению отдельных химических элементов в коре выветривания.

Температура в коре выветривания, хотя и колеблется в узких пределах (обычно от +20 до –20 °С), но играет важную роль в разложении горных пород. Наиболее интенсивно разложение происходит при высокой температуре. По мере снижения температуры оно снижается и при минусовых значениях может почти полностью затихать (рис. 4.2).

В результате разложения минеральной массы коренных пород и избирательной миграции химических элементов возникают различные профили выветривания:

- гидрослюдистый или насыщенный сиалитный;
- глинистый или ненасыщенный сиалитный;
- латеритный или алитный.

Гидрослюдистый профиль коры выветривания характеризуется изменением силикатов при участии гидратного и гидролизного преобразования без существенной миграции кремнезема. Типоморфными минералами этого профиля являются гидрослюды и гидрохлориты, монтмориллонит и бейделлит.

Глинистый профиль отличается дефицитом кремнезема, частично удаленным из коры выветривания. Типоморфные минералы представлены каолинитом, галлуазитом и нонтронитом.

Латеритный профиль при полном или почти полном разрушении связей между глиноземом и кремнеземом и интенсивным выносом последнего из коры выветривания. Типоморфные минералы представлены гидроксидами алюминия, оксидами и гидроксидами железа.

4.1.2. Изменение содержания урана и тория в процессе выветривания

Процессы выветривания приводят к изменению содержания урана и тория в горных породах. При формировании коры выветривания имеет место перераспределение радиоактивных элементов, приводящее как к их выносу, так и к накоплению. Установлено также разделение урана и тория в процессах выветривания, обусловленное особенностями их геохимии.

Поведение урана в процессах выветривания горных пород определяется его высокой миграционной способностью в окислительной обстановке. Вследствие этого отмечается заметный дефицит урана в корках выветривания относительно материнских пород, который в целом составляет около 50–60 % от исходного содержания. Случаи повышенного содержания урана в корках выветривания связаны либо с ореолами рассеяния месторождений, либо со вторичными процессами (инфильтрация, инсоляция) (Коченов, Рацулова, 1978).

Необходимо подчеркнуть, что глубокое химическое изменение горных пород, ведущее к образованию глинистой коры выветривания, не является необходимым фактором выщелачивания урана. Факты показывают, что вынос урана из пород значительно опережает их глубокое химическое изменение. Так, при изучении гранитного массива Центрального Вайоминга было установлено низкое отношение изотопов $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ в верхних частях гранитных тел, обусловленное выносом урана метеорными водами. Авторы исследования пришли к выводу, что в течение кайнозоя из гранитов до глубины примерно 9 м было вынесено более 10^6 т урана, что достаточно для образования всех осадочных месторождений Центрального Вайоминга. Характерно, что торий при этом остается на месте и, таким образом, о выносе урана в известной мере можно судить по торий-урановому отношению.

По данным С.М. Жмодика (1984), в поведении урана и тория при выветривании исходных пород устанавливается значительное разнообразие. В одних случаях уран интенсивно выносится из выветривающихся пород; в других – накапливается в элювиальных образованиях либо остается на уровне содержания в материнских породах. Кроме того, установлено перераспределение урана с выносом его из одной зоны коры выветривания и накопления в другой. Для тория наиболее характерно накопление в элювии. Однако в некоторых случаях отмечаются коры выветривания, в которых торий выступает как миграционно способный элемент.

Согласно данным Н.А. Титаевой (2005) для Сибири, сравнение концентраций U и Th в коренных породах и остаточных продуктах их разрушения для конкретных разрезов показало, что независимо от состава пород происходит накопление тория в элювии. Расчеты показали, что подвижность урана при выветривании исследованных пород Сибири на 23–44 % больше подвижности тория. Максимальная подвижность урана отмечена для карбонатных пород.

По мнению В.Е. Кудрявцева, при формировании каолиновой коры выветривания происходит интенсивный вынос урана. При этом отчетливо выделяются три зоны, обусловленные различием кислотности вод. Изменению физико-химического состояния пород при корообразованием предшествует подготовительная стадия, выразившаяся в потере 20–40 % урана от общего количества в исходной породе и характеризующаяся резким преобладанием выноса ^{238}U над ^{206}Pb .

К.А. Григорьев и А.Д. Смирнов изучили коры выветривания по красноцветным терригенным породам и установили, что в зонах каолинитизации на глубинах до 200 м ниже поверхности пенеблена содержание урана уменьшилось в 2–3 раза, по сравнению с первичным. Уран, а также Pb, Zn, Co, Mo, Cu, Ni, V задерживались в глинистых корах и верхних горизонтах профиля выветривания, некоторая их часть выносилась подземными водами на глубину по падению пород.

Исследование С.М. Жмодиком (1984) кор выветривания, развитых по интрузивным комплексам Восточной Сибири, позволило сделать вывод, что поведение урана и тория в зоне гипергенеза определяется формами нахождения этих элементов в горных породах. При выветривании пегматитов, альбитизированных фойяитов, пикритовых порфириров-альнеитов, карбонатитов, в которых уран и торий сконцентрированы в микротрещинах («свободные») породообразующих и акцессорных минералов, легко изменяющихся в экзогенных условиях (пирохлор, бастнезит и др.), отмечается вынос урана. В случае вхождения урана в минералы, устойчивые в зоне гипергенеза, отмечается его накопление в коре выветривания (ийолитов, мельтейгитов, фойяитов, сиенитов). Торий, за редким исключением, концентрируется в продуктах выветривания.

Торий-урановое отношение в процессе формирования коры выветривания увеличивается, что указывает на разделение урана и тория в этом процессе. Однако проявляется и наследование этого параметра от коренных пород. Особенно отчетливо оно устанавливается для коренных пород с Th/U, близким к 1 (пегматиты, доломит-анкеритовые карбонатиты, альбитизированные фойяиты). Унаследованный характер Th/U при формировании зоны окисления уранового месторождения, сформировавшегося по углеродисто-кремнистым сланцам, отмечал также Н.П. Ермолаев.

Одним из главных факторов, определяющих уровень концентраций урана и тория в корах выветривания, является их содержание в материнских породах (рис. 4.3). Наблюдается линейная зависимость между содержанием урана и тория в корах выветривания и в субстрате. Большая часть точек для урана расположена ниже линии прямой пропорциональной зависимости, что указывает на уменьшение концентраций элемента в процессе выветривания исходных пород. Из этих данных видно, что вероятность образования высоких концентраций урана и тория в корах выветривания по породам с низким содержанием этих элементов мала.

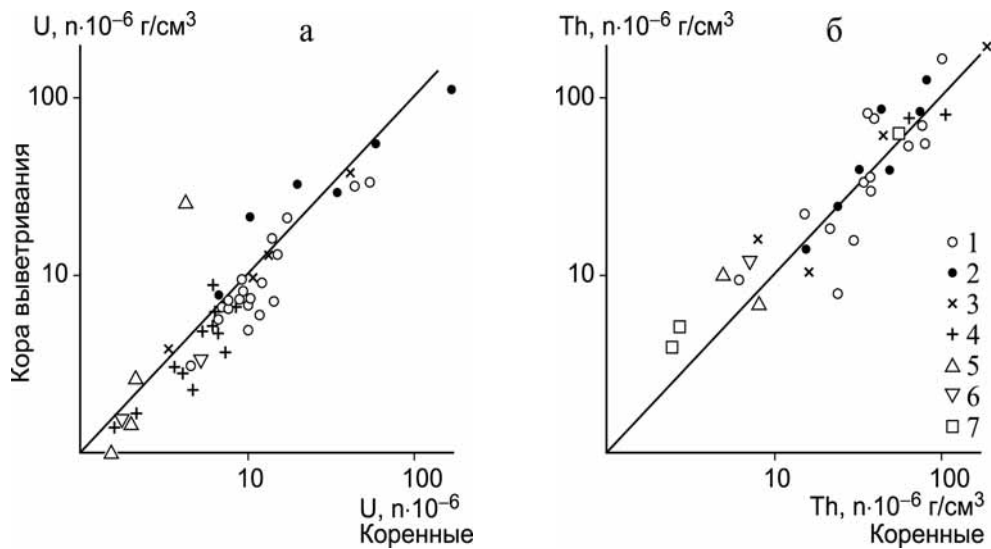


Рис. 4.3. Графики зависимости между содержанием урана (а) и тория (б) в коренных породах и корах выветривания (по С.М. Жмодику, 1984).
 Продукты выветривания: 1 – кислых; 2 – щелочных; 3 – карбонатных пород;
 4 – сланцев; 5 – диабазов, долеритов; 6 – туфов; 7 – амфиболитов, пироксенитов

Согласно обобщениям А.А. Смыслова (1974), при выветривании разнотипных по составу и радиоактивности пород отмечается некоторое (в целом незначительное) уменьшение (по отношению к материнским породам) содержания урана, радия и тория в нижнем горизонте коры выветривания (зоне дезинтеграции). Это связано, вероятно, с изменением формы нахождения элементов, увеличением пористости дезинтегрированных пород и некоторым выносом, вследствие этого, урана и радия в процессе механического и частично химического преобразования. Наиболее характерной особенностью этого горизонта является значительное изменение формы нахождения урана, проявляющееся в резком увеличении содержания его легкорастворимой (подвижной) разновидности.

По сравнению с зоной дезинтеграции в среднем гидрослюдисто-каолинитовом горизонте фиксируется повышенное содержание урана, радия и значительно реже тория. Обычно радиоактивных элементов (особенно урана) в среднем горизонте больше по отношению не только к другим горизонтам, но и к материнским породам. Относительное обогащение этого горизонта ураном и радием, а также многими другими элементами (Мо, Си, РЬ, Zn, V) обусловлено их сорбцией гидрослюдистым, гидроклоритовым и монтмориллонитовым материалом. Обогащение гидрослюдистого горизонта ураном иллюстрирует разрез коры выветривания по гранитам Новосибирского массива (табл. 4.1).

Распределение урана в профиле выветривания Колыванского участка (по Рослякову и др., 2004)

Глубина, м	Содержание урана, г/т
1,4	45
20	50
37	85
45	75
46	110
60,5	110
95	84

В верхнем (каолинитовом) горизонте кор выветривания, как правило, фиксируется значительное уменьшение содержания урана и радия, в то время как количество тория несколько увеличивается. В латеритной коре, резко обогащенной гидроокислами алюминия и железа (бокситы Тихвинского района, Енисейского края и др.), часто отмечается повышенное содержание тория, до $(50\div 70) \times 10^{-4} \%$, что связано с накоплением в горизонтах выноса устойчивых к разрушению акцессорных минералов и сорбцией тория глинистыми частицами. По данным Л.М. Гофмана, количество тория в глинистом горизонте значительно увеличивается (до $63 \times 10^{-4} \%$) на конечной стадии корообразования.

Характерной радиогеохимической особенностью продуктов кор выветривания является нарушение радиоактивного равновесия в уран-радиевом ряду – смещение в сторону избытка радия. Коэффициент равновесия между ураном и радием (Ra/U) колеблется от единицы в зоне дезинтеграции до 1,7 – в глинистых продуктах каолинитового горизонта. Подсчеты баланса радиоактивных элементов, выполненные В.И. Васильевой с учетом плотности и пористости пород, свидетельствуют о значительном общем дефиците урана и радия в образованиях кор выветривания (Смыслов, 1974).

Особые типы кор выветривания представляют зоны окисления урановых месторождений и сульфидных месторождений других металлов.

В первом случае формируются разнообразные вторичные минералы урана. Вынос урана при окислении урановых месторождений весьма значителен. Вокруг них формируются обширные гидрогеохимические аномалии радиоактивных элементов.

Во втором случае процессы выщелачивания урана идут существенно интенсивнее, чем при рядовом выветривании пород, за счет сульфатного выщелачивания. Особенно активно разрушаются породы при сернокислотном выщелачивании при аридном климате. В гумидном климате в результате разубоживания водных растворов скорость процессов сульфатного выветривания падает.

В процессе выветривания горных пород с повышенным содержанием урана (черные сланцы, гранитоиды, кислые эффузивы и др.) могут формироваться гипергенные месторождения урана. Нередко на таких месторождениях гипергенный процесс концентрации урана сочетается с эпигенетическим инфльтрационным процессом (перераспределение и концентрация урана безнапорными грунтовыми водами). При этом возникает рудоконтролирующая зональность. Один из таких примеров рассмотрен И.П. Сергеевым и др. (1985).

Пачка слюдисто-глинистых и известково-глинистых сланцев палеозоя с пропластками углеродисто-глинистых, углеродисто-кремнистых сланцев и доломитизированных известняков и послойными телами диабазов, смята в крутые, уходящие на большие глубины складки и подвергнута метаморфизму фации зеленых сланцев. На большей части территории эти породы перекрыты платформенными отложениями. До перекрытия они подверглись древнему процессу гипергенеза в условиях чередования аридного и семиаридного климата. На приподнимавшемся пене плене здесь развивались грунтовая, а вдоль проницаемых известняков и диабазов и зон тектонических нарушений – пластово-трещинные и трещинные зоны окисления. Последние достигают глубины 1200 м от уровня современной поверхности.

На участках интенсивного развития процессов гипергенеза в пределах мощных тектонических зон сформировалась геохимическая зональность. В зависимости от степени окисленности пород и характера перераспределения микроэлементов здесь выделяются три геохимические зоны (рис. 4.4).

Зона *полного окисления* (I) распространена на глубину до 200–300 м. Для нее характерно преимущественное развитие интенсивно покрасневших (гематитизированных) и осветленных пород и весьма значительный вынос урана, меди, кобальта, цинка, никеля, молибдена и других микроэлементов из углеродистых сланцев, особенно из верхней части зоны. В результате выноса урана средняя гамма-активность углеродистых сланцев понижается против фоновой в три-четыре раза. В то же время гематитизированные породы, вмещающие углеродистые сланцы, несколько обогащаются ураном и их гамма-активность заметно повышается. Промышленных концентраций урана в этой зоне не наблюдается.

Зона *частичного окисления и цементации* (II) характеризуется частой перемежаемостью неокисленных и слабоокисленных пород, слабым выносом из углеродистых сланцев урана и повышением содержания большинства вышеперечисленных элементов. При этом средняя гамма-активность углеродистых сланцев понижается в 1,5–2 раза, по сравнению с фоном неизмененных пород. В этой зоне в непосредственной близости от участков выклинивания окисленных (обеленных или гематитизированных) пород либо на некотором расстоянии от них во вмещающих углеродистые сланцы породах, реже в них самих, располагаются урановые рудные тела и многочисленные локальные аномалии. Рудные тела представлены согласными с напластованием залежами. Внутри залежей оруденение контролируется зона-

ми тектонических нарушений и трещиноватости. Руды преимущественно тонковкрапленные и дисперсные. Местами развито прожилково-вкрапленное оруденение. Среди рудных минералов отмечаются настуран, коффинит, черни.

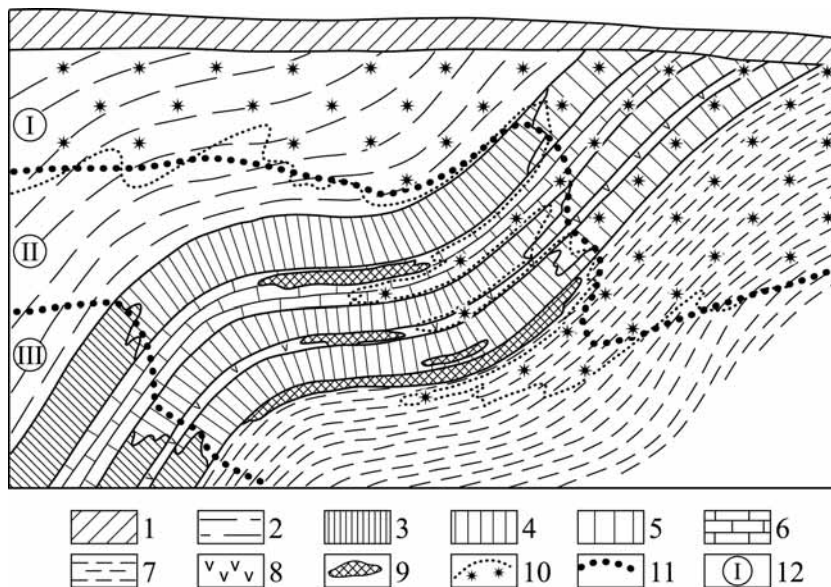


Рис. 4.4. Схематический геологический разрез с данными о гипергенной геохимической зональности на месторождении, приуроченном к черносланцевой формации (по И.П. Сергееву и др., 1985):
 1 – платформенные отложения; 2 – известково-глинистые сланцы; углеродистые сланцы;
 3 – неизменные; 4 – с гамма-активностью в 1,5–2 раза ниже фона неизменных пород;
 5 – в 3–4 раза ниже фона; 6 – известняки; 7 – слюдисто-глинистые сланцы; 8 – диабазы;
 9 – рудные тела; 10 – зона «гематитизации»; 11 – границы геохимических зон;
 12 – номера геохимических зон; I – зона полного окисления; II – зона частичного окисления и цементации; III – не затронутые окислением породы

Ниже по падению продуктивной пачки располагаются *не затронутые окислением породы* (III). Для углеродистых сланцев характерен устойчиво высокий фон содержания урана, но его промышленные концентрации отсутствуют.

4.1.3. Формы нахождения урана и тория в корках выветривания

Исследования многих специалистов показывают, что в корках выветривания распространены различные формы нахождения урана и тория. Основными концентраторами урана и тория являются высокодисперсные минералы – монтмориллонит, каолинит, иллит, гидроокислы железа и марганца. По данным С.М. Жмодика (1984), в корках выветривания уран и торий концентрируются в большинстве случаев в глинистой (< 1 мкм) и тонкопелитовой фракциях (1–10 мкм). Торий-урановое отношение в гранулометрических фракциях зоны выветривания сопоставимо с Th/U исходных пород. Причиной этого явления может быть одновременная фиксация большей

части урана и тория в процессе выветривания тонкодисперсными минералами глин и гидроокислов.

С.М. Жмодик (1984), изучавший формы нахождения в корях выветривания разного возраста и по разным исходным породам, показал, что пространственное распределение радиоактивных элементов в тонких фракциях (< 10 мкм) характеризуется наличием урана и тория как равномерно рассеянных, так и в виде высокоактивных микровыделений. Соотношение между равномерно рассеянной и минеральной (микровыделения) формами в алевритовых фракциях изменяется в значительных пределах в зависимости от состава фракции. Для фракций, состоящих из гетита и гидроокислов марганца, устанавливается в большинстве случаев только равномерно распределенная форма урана и тория. Максимальный вклад собственно минеральной формы в общее содержание урана и тория во фракции 10–1 мкм может достигать 30–40 %. Но все-таки преобладает равномерно рассеянное нахождение радиоактивных элементов. Характер зависимости содержаний урана и тория от удельной поверхности и их равномерное распределение в тонкодисперсных фракциях позволяют говорить о сорбционной форме нахождения не только урана, но и тория. Вероятно, одновременная сорбция урана и тория новообразованными минералами препятствовала их выносу, что и объясняет наследование торий-уранового отношения исходных пород глинистым и тонкопелитовым материалом элювия.

Различные гранулометрические фракции, образующиеся в процессе выветривания, можно рассматривать как материал для формирования терригенных осадков. В этом отношении интересна прослеженная тенденция в изменении содержаний урана и тория в зависимости от гранулометрического состава терригенных пород. Как известно (Смыслов, 1974 и др.), в ряду пород *конгломераты-песчаники-алевриты-аргиллиты* обнаруживается постепенное увеличение содержаний урана и тория. В спектре гранулометрических фракций (крупно-, мелкопесчаные, алевритовые, глинистые) кор выветривания в большинстве случаев также выявлена тенденция возрастания концентраций урана и тория в тонкодисперсных образованиях измененных пород.

Расчет количеств урана и тория, связанных с гранулометрическими фракциями, показал, что с материалом крупностью менее 10 мкм связано до 31,8 % U и 23,4 % Th в выветрелых гранитоидах; до 47,0 % U и 49,0 % Th в коре выветривания ийолитов; до 23,9 % U и 23,4 % Th в измененных карбонатитах (Жмодик, 1984).

Известно немало попыток выяснить уровни концентраций элементов в различных гипергенных минералах кор выветривания и осадков. Минералогическое изучение дисперсных фракций кор выветривания и содержаний в них урана и тория не позволяет сделать окончательного вывода о наличии связи между концентрациями радиоэлементов и минералогией фракций. Достаточно надежно устанавливается увеличение содержаний урана и тория в

дисперсных фракциях из определенного профиля выветривания с появлением в них гетита в смеси со слоистыми силикатами и алюмосиликатами.

Значительно большее влияние на уровень концентраций урана и тория во фракциях 10–1 и < 1 мкм оказывает состав исходных пород, по которым формировался профиль. Так, одинаковые в качественном отношении каолинит-иллитового состава глинистые фракции, образовавшиеся по фойяитам, микроклинизированным и альбитизированным фойяитам и пегматитам, различаются по содержаниям урана и тория для отдельных проб более чем в 10–15 раз.

Наличие в определенных условиях растворов либо пород, за счет которых формируется кора выветривания с более высокими концентрациями урана и тория, отражается и на количестве этих элементов в минералах дисперсных фракций. В.М. Рехарская (1971) описала каолинит и гетит из коры выветривания с содержаниями урана до 2–3 % и равномерным его пространственным распределением. В.М. Гавшин привел данные о высоких содержаниях урана (до 1 %) в тонкодисперсных гидрослюдах и хлоритах из осадочных пород. Возникновение высоких концентраций урана во многом зависит от физико-химических условий среды.

Итак, в корах выветривания ведущую роль приобретают две формы нахождения урана и тория: сорбционная на гидроокислах железа и глинистых минералах и минеральная в составе трудноразрушаемых минералов-концентраторов урана и тория (циркон, монацит и др.).

4.1.4. Условия миграции и концентрирования урана и тория в корах выветривания

Экспериментально установлено, что уран легко выщелачивается из глинистых минералов карбонатными растворами. В связи с этим для экзогенной геохимии урана процесс выветривания является основополагающим при мобилизации подвижного урана.

Поведение урана и тория при выветривании определяется химическими свойствами элементов, составом пород и формами нахождения в них урана, а также природно-климатическими условиями, от которых зависят физико-химические условия среды выветривания.

Взаимодействие в системе *вода–порода* в зоне активного водообмена в условиях хорошей аэрации приводит к окислению урана на поверхности зерен минералов и сравнительно легкому его переходу в раствор.

Состав породы определяет скорость ее разрушения и высвобождение связанного урана. В первую очередь в раствор переходит рассеянный металл и металл, находящийся в сорбированном состоянии, – «свободный» уран. Медленнее, с разной скоростью, разрушаются собственные минералы урана или минералы, в которые он входит как изоморфная примесь. Легче разрушаются оксиды урана (уранинит, настуран и др.), хуже – фосфаты и титанаты. Практически не растворяется циркон.

Природно-климатические условия определяют скорость и характер выветривания. В общем случае, интенсивность химического выветривания возрастает с севера на юг. Она сильно зависит не только от температуры, но и от количества осадков (рис. 4.1). Кроме того, на скорость выветривания большое влияние оказывает проницаемость пород.

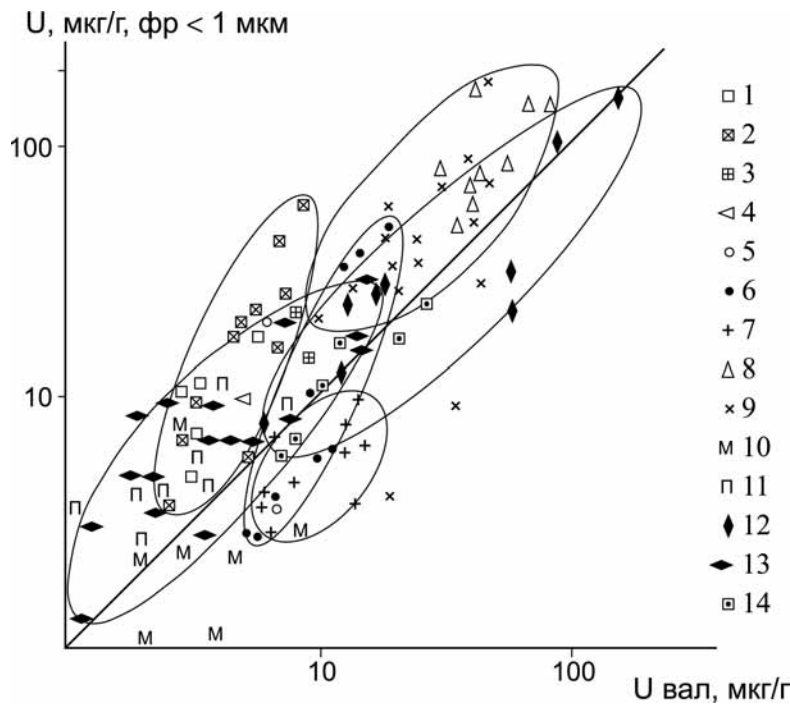


Рис. 4.5. Соотношение между валовыми концентрациями урана и его содержаниями в глинистой фракции кор выветривания (по С.М. Жмодик, 1984).
 Коры выветривания: 1 – сиенитов; 2 – кварцевых сиенитов; 3 – гранитов; 4 – ийолитов; 5 – фойяитов; 6 – микроклинизированных фойяитов; 7 – щелочных пегматитов; 8 – альбитизированных фойяитов; 9 – мельтейгитов; 10 – пикритовых порфиритов-альнеитов; 11 – карбонатитов II стадии; 12 – флогопитовых карбонатитов III стадии; 13 – доломит-анкеритовых карбонатитов; 14 – зона карбонатизации

По данным радиографии (Жмодик, 1984), отчетливо устанавливается источник повышенных содержаний урана в дисперсном веществе кор выветривания: породообразующие и урансодержащие минералы, а также уран, сосредоточенный в микротрещинах. Концентрация урана, как и тория, в глинистых фракциях (< 1 мкм) в первую очередь зависит от валового содержания урана (тория) в породе (рис. 4.5). Однако в каждом конкретном случае эта зависимость определяется формами нахождения элементов в материнских породах и, вероятно, климатическими условиями, в которых протекают процессы выветривания. Так, концентрации урана в глинистых фракциях коры выветривания сиенитов и кварцевых сиенитов значительно превышают концентрации, возникающие при выветривании фойяитов и

микроклинизированных фойяитов Заангарского щелочного массива, и приближаются по содержаниям урана в глинистых фракциях к выветрелым альбитизированным фойяитам и пегматитам этого же массива, при валовых количествах, близких к кларковым для гранитоидов (Жмодик, 1984).

Главный механизм фиксации гипергенными минералами урана-сорбция. Экспериментами (Гавшин и др., 1975) убедительно показана возможность нахождения урана в зоне гипергенеза в сорбированном состоянии. Концентрации тория в тонких фракциях обычно связывают с микровключениями ториевых минералов.

Существует две точки зрения на образование высоких (аномальных) концентраций урана в гидроокислах железа. Согласно одной, гидроокислы обогащаются ураном в процессе их соосаждения при нейтрализации сернокислых растворов, характерных для зон окисления урановых месторождений (Грицаенко и др., 1959; Яковлева, Шарков, 1971). Согласно другой (Рожкова, Серебрякова, 1958; и др.), накопление урана в гидроокислах происходит при сорбции урана из вод с незначительными концентрациями этого элемента, что установлено экспериментально. Считается, что в природе этому процессу будут препятствовать следующие факторы:

- 1) глинистая кора выветривания бедна легкоподвижным ураном, который был вынесен на ранних стадиях гипергенеза;
- 2) гидроокислы железа со временем стареют и теряют способность к сорбции;
- 3) уран в конечной стадии корообразования стабилизируется коллоидной кремнекислотой.

Кроме того, в условиях аридного климата и в карбонатной среде сорбированию урана в коре выветривания будет препятствовать повышенная карбонатность вод, способствующая интенсивной миграции урана в форме уранил-карбонатных комплексов.

Было изучено влияние следующих факторов на фиксацию урана гидроокислами железа: 1) климатических условий; 2) состава материнских пород; 3) гидрохимической зональности коры выветривания. Для профилей выветривания карбонатитов были детально изучены рН, катионный и анионный состав трещинных, карстовых, поровых и поверхностных вод.

Как показывают исследования (Жмодик, 1984), выветривание пород в окислительной обстановке приводит прежде всего к изменению форм нахождения урана. Уран, сконцентрированный в пороодообразующих и акцессорных минералах, переходит в раствор с последующей сорбцией его гипергенными тонкодисперсными окислами и силикатами. Происходит мобилизация и концентрация в процессе выветривания легкоподвижного урана, сорбционно связанного с минералами глин и гидроокислов. Размыв, транспортировка и осадочная дифференциация продуктов выветривания в условиях, аналогичных тем, в которых происходило формирование элювия, привели к образованию горизонтов, обогащенных дисперсными гипергенными минералами с высокими содержаниями сорбционно связанного урана.

Смена гумидных условий климата на аридные приводит к трансформации химического состава вод, которые становятся содовыми. Взаимодействие глинистых минералов с восходящими содовыми растворами в результате капиллярного подъема вод при испарении приводит к переходу урана в раствор с последующим его осаждением в виде собственных урановых минералов.

На основании этих результатов представляется возможным рассмотреть источник ураноносных растворов, формирующих полигенный тип месторождений урана, связанный с калькретами (Лаверов, 1979 и др.). Известно, что процессом, предшествовавшим возникновению карнотитовых руд в калькретах (Австралия, Сомали), было латеритное выветривание гранитоидов, последующий размыв и ближнее переотложение элювиальных продуктов. Инверсия климата в сторону аридизации привела к появлению карбонатных кор с урановым оруденением, вероятнее всего, благодаря испарительной концентрации (Лаверов, 1979; Батулин, 1980). Одной из основных стадий, подготавливающих процесс рудоотложения, как представляется, было выветривание гранитов, происходившее в условиях гумидного климата.

4.2. Гидрогеохимия урана и тория

Вода является основным компонентом, обуславливающим миграцию радиоактивных элементов в зоне гипергенеза. Благодаря движению раствора и диффузии растворенных компонентов непрерывно совершаются изменения в составе вещества земной коры. Поэтому для геохимии радиоактивных элементов очень важно знание закономерностей их миграции и концентрации в водах зоны гипергенеза.

При анализе миграции элементов в зоне гипергенеза необходимо учитывать вертикальную зональность подземных вод. Принято выделять два типа зональности: 1) в породах с положительной среднегодовой температурой; 2) в многолетнемерзлых породах (Черников, 1981).

В породах с положительной среднегодовой температурой, по современным представлениям, область циркуляции приповерхностных вод может быть разделена на три зоны:

- 1) активного водообмена (верхняя), воды которой находятся выше базиса эрозии в сфере дренирующего воздействия местной гидрографической сети;
- 2) затрудненной циркуляции (средняя), находящейся под влиянием отдельных дрен;
- 3) застойного водного режима (нижняя), характеризующегося сменой вод в течение геологического времени.

Зона активного водообмена, как правило, насыщена кислородом и углекислотой, поэтому обладает значительной окисляющей и растворяющей способностью. Особенно агрессивны воды этой зоны на участках окисления сульфидных месторождений, где они обогащены сульфат-ионами. В составе зоны активного водообмена принято выделять три подзоны:

- подзона просачивания – самая верхняя, расположенная между поверхностью и уровнем грунтовых вод. Все поры и трещины этой подзоны не полностью, спорадически, главным образом после дождей и снеготаяния, заполняются водой;
- подзона сезонных или многолетних колебаний уровня подземных вод характеризуется тем, что после снеготаяния и длительных дождей зеркало подземных вод поднимается, а в засушливый период – опускается;
- подзона насыщения характеризуется постоянным заполнением пор и трещин растворами. Питание этой подзоны осуществляется за счет просачивания сверху вод, насыщенных свободным растворенным кислородом, а также за счет подтока из области питания и поступления газов и напорных вод из глубинных источников, лишенных свободного кислорода, а иногда и обогащенных восстановителями.

Зона затрудненной циркуляции подземных вод характеризуется напорным режимом. Она наблюдается в глубоких частях проточных артезианских бассейнов. По сравнению с водами верхней зоны, растворы здесь не содержат свободного кислорода и часто насыщены азотом, метаном, сероводородом.

Зона застойного водного режима характерна для глубоководных водноносных комплексов и для гидрогеологических изолированных структур. Растворы этой зоны имеют повышенную минерализацию, часто повышенную температуру, обогащены азотом, метаном, сероводородом и углекислотой.

В соответствии с гидродинамической зональностью отмечается изменение и химического состава водоносной системы, которое проявляется в увеличении минерализации, изменении состава и количества растворенных солей, газов, органических веществ, величин рН и Eh и других показателей.

4.2.1. Содержание урана и тория в водах зоны гипергенеза

4.2.1.1. Поверхностные воды

Вода морей и океанов

Содержание урана в морской воде, по разным оценкам, колеблется от 0,3 до $3,7 \times 10^{-7}$ %. Согласно наиболее поздним оценкам, его среднее содержание в Мировом океане составляет 3×10^{-7} %. На фоне относительно равномерного распределения солей в морской воде установлена неравномерность распределения в ней урана как в горизонтальном направлении, так и по вертикали. Это явление установлено не только для прибрежных участков и внутриконтинентальных морей, но и для открытого океана (Основные..., 1963). По Р. Лофвендалю (1987), содержание урана в морской воде зависит от солёности. При солёности 35 ‰ оно составляет $3,3 \times 10^{-7}$ %. Вблизи континентов различия в содержании урана вызваны, прежде всего, влиянием речного стока, в особенности, многоводных рек.

Оценки среднего содержания тория в морской воде еще более разнообразны. Многочисленные определения тория в морской воде дают оценки содержания, различающиеся на два порядка – $0,6 \div 280 \times 10^{-4}$ мкг/л. Е.Г. Гуревич с соавторами и В.А. Ветров принимают за среднюю величину содержание 1×10^{-4} мкг/л. При этом в материале взвеси содержится 0,3 г/т тория, в планктоне – 0,1 г/т, т. е. во взвешенном состоянии в океанической воде содержится $0,6 \times 10^{-4}$ мкг/л, в растворенном – 1×10^{-4} мкг/л (около 60 %).

Очевидно, что при принятии любой из оценок содержания урана и тория в водах морей и океанов, торий-урановое отношение будет довольно низким – менее 0,1. Эти значения существенно ниже средних данных для горных пород и подчеркивают слабые миграционные свойства тория в водах зоны гипергенеза.

Речные и озерные воды

Среднее содержание урана в речных водах составляет 0,04 мкг/л, тория – 0,1 мкг/л (табл. 4.2). Более поздние оценки дают на порядок более высокие значения для урана – $0,4 \div 0,5$ мкг/л (Иванов, 1997). Оценки содержания тория в речной воде согласно современным данным В.А. Ветрова (1996), соответствуют данным табл. 4.2 и составляют 0,1 мкг/л Th.

Торий-урановое отношение при этом близко к среднему значению для осадочных горных пород и на треть ниже среднего для земной коры. При низкой растворимости тория в водах этот факт говорит о том, что значительная доля урана и тория в речных водах мигрирует в составе взвеси. Согласно Н.А. Титаевой (1992), в речных водах торий распространен, в основном, в виде тонкой взвеси, а содержание растворимой формы в воде составляет $n \times 10^{-4} \div n \times 10^{-2}$ мкг/л.

Таблица 4.2

Среднее содержание урана и тория в природных водах
(по С.Л. Шварцеву, 1998), мкг/л

Элемент	Речные воды (Livingston, 1963; Turekian, 1969)	Подземные воды зоны гипергенеза	Морская вода (Turekian, 1969)	Коэффициент концентрации в морских водах относительно подземных
U	0,04	1,31	3,3	2,52
Th	0,1	0,24	0,0004	0,002
Th/U	2,5	0,18	0,0001	0,0008

Вместе с тем, на содержание растворенного урана в речных водах оказывает влияние климатическая зональность. Особенно отчетливо это проявлено в отношении малых рек. В засушливых районах в водах рек отмечается более высокое содержание урана, чем в районах с избыточным увлажнением (Основные ..., 1963). При этом для малых рек из одной климатической зоны определяющее влияние на содержание в воде урана и тория оказывают особенности состава области питания.

Поверхностные воды весьма неоднородны по содержанию урана. Так, исследование коллектива специалистов Томского политехнического университета (Копылова и др., 1996) показало, что в поверхностных водах юга Западной Сибири содержание урана изменяется от 0,025 до 100 мкг/л (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Содержание урана в водах юга Западной Сибири
(по Ю.Г. Копыловой и др., 1996)

Район и год исследования	Среднее (размах колебаний), г/л $\times 10^{-6}$	Число точек анализа
Северная часть Горного Алтая, Сараса, 1970	2,3 (<0,025–6,5)	134
Кузнецкий Алатау, западный склон, 1970	0,52 (<0,025–3,3)	144
Кузнецкий Алатау, восточный склон, 1994	0,38 (0,11–5,3)	41
Хакасия, бассейн р. Туим, 1994	6,0 (3,2–24)	10
Салаир, бассейн рр. Ик, Суенга, 1978–1980	0,39 (0,05–19)	286
Салаир, бассейн р. Берди, 1989	0,91 (0,067–5,3)	146
Кольвань-Томская зона, 1965	0,79 (0,025–100)	180
г. Томск, 1992	1,0 (0,05–48,9)	119
г. Томск, бассейн р. Б. Киргизка, 1992	0,52 (0,047–19,6)	213
г. Томск, бассейн р. Ушайка, 1993	0,76 (1,1–9,6)	260
г. Томск, снег	0,13 (0,063–0,3)	75

Авторы пришли к заключению, что в регионе отчетливо просматривается тенденция увеличения содержания урана в водах с ростом минерализации воды. Кроме того, анализ таблицы показывает, что основное поступление урана в воды не связано с аэрозольными выпадениями (снег), а обусловлено заимствованием его из вмещающих пород.

Содержание урана в поверхностных водах Алданского щита в среднем составляет $(0,28 \pm 0,18) \times 10^{-6}$ г/л (Титаева, 2005). Несколько более высокие содержания отмечены в водах источников, выходящих из-под кембрийских известняков по обоим берегам р. Алдан, – от 0,67 до $3,7 \times 10^{-6}$ г/л. Для Вилюйского района развития траппов концентрация урана составляет $(0,16 \pm 0,10) \times 10^{-6}$ г/л. Минимальные концентрации установлены в воде озер, что автор объясняет извлечением урана органическим веществом донных осадков.

Распределение урана в озерных водах неравномерно и во многом определяется климатической зональностью. Содержание его варьирует от 3×10^{-8} до $n \times 10^{-4}$ г/л. Наиболее низкие концентрации характерны для проточных высокогорных озер и озер северных широт. И те и другие отличаются низкой общей минерализацией. В России климатическая зональность отчетливо проявлена в направлении с севера на юг от областей с избыточным увлажнением к степным засушливым районам. В этом направлении отчетливо возрастает как общая минерализация озерных водоемов, так и содержание урана.

Содержание урана в озерах зависит от ряда факторов (речной сток, осаждение с илами и др.), и зависимость концентрации урана от общей минерализации воды более сложная, чем простая арифметическая (рис. 4.6).

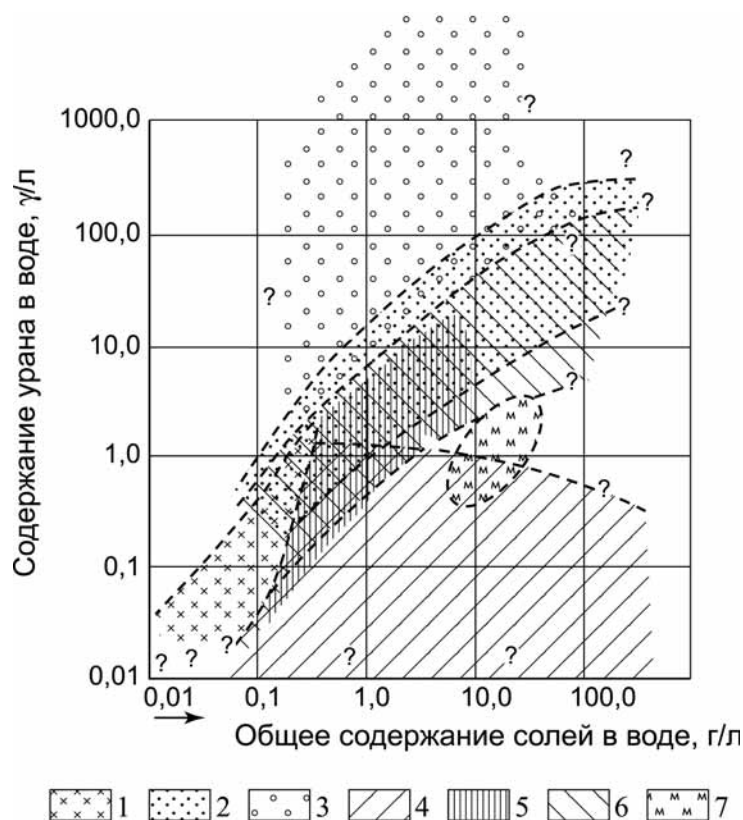


Рис. 4.6. Схема взаимосвязи между общей минерализацией и содержанием урана для различных типов природных вод (по А.И. Германову, 1963):
 1 – атмосферные осадки; 2 – грунтовые воды вне участков выщелачивания ранее накопленных в породах каменной соли, гипса и других водорастворимых солей;
 3 – воды урановых месторождений в окислительной обстановке; 4 – подземные воды в восстановительной обстановке; 5 – речные воды; 6 – озерные воды; 7 – морские воды

4.2.1.2. Подземные воды

Подземные воды являются важным фактором перераспределения первично конституциональных содержаний урана в проницаемых отложениях платформенных артезианских бассейнов и обрамляющих их складчатых областей. Накопленный к настоящему времени материал по закономерностям распределения радиоактивных элементов в подземных водах свидетельствует об их зональном распределении как в латеральном направлении, так и в разрезе гидрогеологических структур.

В подземных водах содержание урана подвержено большим колебаниям – от 0,1 мкг/л до 2,5 г/л (Иванов, 1997). В районах с фоновым его содержанием в породах нормальными значениями рН и умеренным климатом

они обычно низкие. А.Н. Токарев (1956) разработал систематику природных вод по степени их ураноносности, не потерявшую своего значения и сейчас (табл. 4.4). Из нее видно, что воды коры выветривания, глубоких тектонических зон, и особенно зоны интенсивного водообмена урановых месторождений, обогащены ураном.

Таблица 4.4

*Группировка природных вод по содержанию U
(по А.Н. Токареву, 1956)*

Тип вод	Природные обстановки	Содержание урана, г/л	
		От – до	среднее
Поверхностные	Океаны и моря	$3,6 \times 10^{-8}$ – $2,5 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$
	Озера	$2,0 \times 10^{-7}$ – $2,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-6}$
	Реки	$2,0 \times 10^{-8}$ – $5,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-7}$
Подземные, осадочных пород	Зона интенсивного водообмена	$2,0 \times 10^{-7}$ – $8,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$
	Зона весьма затрудненного водообмена	$2,0 \times 10^{-8}$ – $6,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-7}$
Кислых магматических пород	Зона интенсивного водообмена (воды коры выветривания)	$2,0 \times 10^{-7}$ – $3,0 \times 10^{-5}$	$7,0 \times 10^{-6}$
	Зона затрудненного водообмена (воды глубоких тектонических трещин)	$2,0 \times 10^{-7}$ – $8,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-6}$
Урановых месторождений	Зона интенсивного водообмена (воды зоны окисления)	$5,0 \times 10^{-5}$ – $9,0 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-4}$
	Зона затрудненного водообмена (воды зоны восстановления)	$2,0 \times 10^{-6}$ – $3,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-6}$

С.Л. Шварцевым (1998) приведен обзор данных по содержанию большой группы химических элементов в подземных водах зоны гипергенеза различных ландшафтно-климатических зон (табл. 4.5).

Таблица 4.5

*Содержание U и Th в подземных водах зоны гипергенеза
(по С.Л. Шварцеву, 1998)*

Типы вод	U, мкг/л	Th, мкг/л	Th/U
Тропического и субтропического климата, в том числе:	0,90	–	–
Зона субтропических лесов	0,7	–	–
Зона сухих саванн и степей	1,2	–	–
Многолетней мерзлоты, в том числе:	0,25	0,07	0,28
Северо-болотные ландшафты	0,18	–	–
Тундровые ландшафты	0,25	–	–
Северо-таежные ландшафты	0,34	–	–

Типы вод	U, мкг/л	Th, мкг/л	Th/U
Умеренно-влажного климата, в том числе:	0,51	0,11	0,22
Болотные ландшафты	0,38	0,09	0,24
Смешанно-лесные ландшафты	0,42	0,06	0,14
Южно-таежные ландшафты	0,51	0,08	0,16
Лесостепные и степные ландшафты	0,75	0,21	0,28
Горных областей, в том числе:	0,57	0,14	0,25
Высокогорные и горно-луговые ландшафты	0,1	–	–
Горно-лесные и горно-таежные ландшафты	0,61	0,19	0,31
Горно-степные ландшафты	1,08	0,08	0,07
Аридного климата, в том числе:	4,32	0,8	0,19
Умеренно-континентальная зона	2,83	0,8	0,28
Сухая тропическая зона	5,82	–	–
Среднее для вод зоны гипергенеза	1,31	0,24	0,18

Примечание: – нет данных.

Анализ этих данных показывает, что с аридизацией климата и ростом общей минерализации подземных вод зоны гипергенеза возрастает содержание урана. Эта тенденция ярко выражена и в пределах одной климатической зоны. Такая закономерность позволяет сделать вывод, что климатический фактор при близком составе и проницаемости водовмещающих пород является определяющим для накопления урана в водах. При том, что по мере роста солености вод количество химических элементов, способных оставаться и концентрироваться в жидкой фазе, неуклонно уменьшается, содержание урана продолжает устойчиво расти.

Несмотря на то, что торий отличается существенно меньшей подвижностью в водах зоны гипергенеза, его распределение по климатическим зонам подчиняется той же закономерности, что и распределение урана.

Хотя уран и торий совместно концентрируются в водах с ростом их минерализации, торий-урановое отношение при этом уменьшается. Это связано с более интенсивным накоплением урана в водах, чем тория, и подчеркивает более слабую миграционную способность тория в условиях зоны гипергенеза по отношению к урану.

Хлоридные воды более благоприятны для миграции урана, чем сульфатные и содовые. На это указывает более высокое его содержание в хлоридных водах (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Содержание U и Th в подземных водах умеренно-континентальных областей (по С.Л. Шварцеву, 1998)

Типы вод умеренно-континентальных областей	U, мкг/л	Th, мкг/л
Содовые воды	2,3	–
Сульфатные воды	1,8	–
Хлоридные воды	4,4	–
Среднее	2,8	0,8

Водорастворимые соли грунтовых вод богаче ураном, чем минерализованный остаток пластовых вод. Количество урана отчетливо снижается с повышением глубины залегания подземных вод. На глубинах более 1 км не установлено содержания урана более 1 мкг/л, и с глубиной оно еще более снижается.

В зоне окисления урановых месторождений подземные воды, просачивающиеся через рудные тела, содержат уран от $n \times 10^{-6}$ до 2,5 г/л (Черников, 1981). Содержание урана в водах зависит от ряда факторов: pH и Eh вод, количества растворенного в воде O_2 , H_2 , CO_2 , состава руд и пород, их проницаемости, положения урановой минерализации по отношению к уровню подземных вод и др.

В целом, воды подзоны просачивания зоны окисления более обогащены ураном в сравнении с подзоной насыщения, если они фильтруются через не полностью окисленные руды. Наиболее интенсивное растворение урана (до 2,5 г/л) наблюдается на участках просачивания вод через окисляющиеся черниково-сульфидные руды, где формируются кислые (pH < 5) сульфатные воды. Высокие содержания урана до 0,1 г/л установлены в водах, близких к нейтральным с pH от 6 до 8. Воды, фильтрующиеся через смешанные руды (черни, настуран, коффинит, браннерит и минералы уранила), содержат уран обычно в меньших количествах – от 5×10^{-2} до 1×10^{-4} г/л.

В зоне насыщения растворимость урана в подземных водах понижается. Наиболее обогащены ураном кислородсодержащие воды зоны насыщения в участках циркуляции их через черниевые руды. В местах развития руд, представленных настураном, коффинитом, браннеритом, воды еще беднее ураном. Наибольшее обогащение ураном характерно для бескислородных вод, насыщенных CO_2 . При этом самое высокое содержание урана достигает 3×10^{-4} г/л (Черников, 1981).

Особый тип распределения урана характерен для пластовых вод нефтяных месторождений. Для пластовых вод в зоне водно-нефтяного контакта характерно высокое содержание радия и низкое содержание урана. Содержание тория в водах на уровне фона. Отмечено, что содержание урана снижается в направлении к залежи нефти, а в нефтяной залежи, наоборот, увеличивается в направлении к водно-нефтяному контакту (Богомолов и др., 1982 и др.). Согласно данным Н.А. Титаевой (2005), источником радия, тория и урана в водах являются вмещающие породы. Процесс нарушения радиоактивного равновесия обусловлен слабой подвижностью урана в растворах в связи со значительной долей восстановителей (в основном органики и H_2S) в водах и высокой подвижностью радия. В пластовых водах присутствуют также дочерние продукты распада тория без самого Th^{232} , что свидетельствует о том, что процесс обогащения пластовых вод является современным и достаточно быстрым (через 40 лет они бы полностью распались).

4.2.2. Формы миграции урана и тория в водах зоны гипергенеза

Радиоактивные элементы в водах в условиях зоны гипергенеза мигрируют в разных формах. В целом, в зависимости от конкретных условий среды, могут преобладать следующие формы миграции радиоактивных элементов:

1. Механическая миграция. Уран и торий совместно мигрируют во взвешках в составе устойчивых к химическому выветриванию минералов.
2. Миграция в форме сульфатных соединений. Этот тип миграции характерен только для кислых сульфатных вод. Такие условия возможны в зонах окисления сульфидных месторождений. В такой форме мигрирует U^{6+} и U^{4+} , например в форме $UO_2(SO_4)_2^{2-}$.
3. Миграция в виде хлоридных соединений. Характерна для кислых хлоридных вод.
4. Уран мигрирует в виде ионов уранила UO_2^{2+} или $UO_2(OH)^+$, а также $UO_3 \cdot H_2O$ и $UO_3 \cdot 2H_2O$ при pH 4,5–7,5.
5. В водах, содержащих ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , установлена миграция урана в виде уранил-карбонатных комплексных соединений с Na, Ca и Mg в виде ионов $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ при pH 4,5–6,5 или $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ при более высоких значениях pH.
6. Миграция в виде органических комплексов, которые могут существовать как в слабощелочных, так и слабокислых водах. Установлены комплексы урана и тория с фульвокислотами и гуминовыми кислотами.
7. Торий в морской и речной воде может мигрировать в форме сложных гидроксокомплексов типа ThO_2OH^+ , $Th(OH)^{3+}$, $Th(OH)_4^0$, $Th_6(OH)_5^{9+}$.
8. Торий в морской воде может присутствовать в микроконцентрациях в форме малоустойчивого положительно заряженного комплекса $[Th(CO_3)_5]^{6+}$, легко сорбируемого глинистыми минералами.

Механическая форма миграции имеет значение для миграции урана и тория в поверхностных водах. Особенно важна она для тория. В речной воде Th находится в виде обломочной фракции во взвеси (глинистые частицы и гидрооксиды) и в растворенной форме, на долю которой приходится всего около 2 % элемента. Содержание его в обломочном материале крупных рек 12 г/т, а в речной взвеси – 4,5 мкг/л. Даже содержание урана, переносимого в составе взвеси, примерно в 10 раз больше содержания урана, растворенного в том же объеме воды.

Торий в речных водах может также присутствовать в составе простых и полиядерных гидроксокомплексов типа $Th(OH)^{3+}$, $Th(OH)^{2+}$, $Th(OH)_4^0$ и др., а также в виде низкомолекулярных фульвокислот (гумидная зона) или карбонатных комплексов (аридная зона). Так как эти комплексы малоустойчивы, миграция тория на большие расстояния затруднена.

В морской воде в материале взвеси содержится 0,3 г/т тория, в планктоне – 0,1 г/т, т. е. во взвешенном состоянии в океанической воде содержится $0,6 \times 10^{-4}$ мкг/л, в растворенном – 1×10^{-4} мкг/л (около 60 %).

В подземных водах максимальный коэффициент водной миграции тория должен иметь место в кислых и щелочных водах. В этом отношении Th похож на Zr. Основные формы нахождения тория в подземных водах: $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$, ThF_n^{4-n} , $\text{Th}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_n^{2-n}$. Самая высокая концентрация тория установлена в водах содовых озер (Cl–CO₃–Na) аридной зоны и в грунтовых водах (HCO₃–Ca, SO₄–Ca) месторождений редких элементов. В первом случае в водах с минерализацией до 100 г/л содержится до $n \times 10 \div n \times 100$ мкг/л, во втором – 0, $n \div n$ мкг/л тория.

Коэффициент водной миграции урана – 3,1 (Ca – 3,3, Mg – 2,3), гораздо выше, чем у тория, – 0,07 (Cr – 0,08; Zr – 0,02). Шестивалентный уран – ион уранила (UO₂) – хорошо растворим в воде. Простые ионы и комплексы U⁶⁺, особенно карбонатные (CO₃, HCO₃), а также OH[–], SO₄^{2–}, J и др. легко мигрируют в холодных и горячих, нейтральных и щелочных водах. В океанической воде основной формой нахождения урана является $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Кроме этих соединений уран может содержаться в водах в коллоидной форме, в виде золь гидроксидов $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]_n$, комплексных щелочно-гуматных и уран-органических соединений, а также, возможно, в форме гидроксидуранилсиликатного соединения типа (UO₂(OH))·(HSiO₃) в силикатных водах (Иванов, 1997). При наличии в водах CO₂ (P_{CO₂} = 10^{–2} атм) в системе U–O–H₂O–CO₂ при pH = 6 устойчивы различные карбонатные комплексы уранила (UO₂CO₂⁰, UO₂CO₃^{2–} и др.). В обычных природных водах большое значение имеют также фосфатные (UO₂(HPO₄)^{2–}) при pH 4–8, а в кислых водах – сульфатные и фторидные комплексы. Установлена корреляция между содержанием урана и хлоридами.

Наличие в водах кислорода, углекислоты, а также ионов кальция и магния способствует растворимости урана. Обратное воздействие оказывает метан и другие восстановители.

4.2.3. Условия миграции U и Th в водах зоны гипергенеза

С целью выяснения поведения урана в ходе развития главных гидрогеологических процессов в региональных структурах было введено понятие «радиогидрогеохимическая зона». Под гидрогеохимической (радиогидрогеохимической) зоной понимают часть гидрогеологического разреза (относительно однородную по геохимической специфике водовмещающих пород), заключающую близкие по генезису подземные воды, характеризующиеся общностью химического состава, состава микрофлоры, физико-химических параметров и концентрации радиоактивных элементов, взаимосвязанных общей направленностью гидрогеологических процессов (Радиогеохимические ..., 1974). Выделены две зоны окислительных и восстановительных условий водной миграции урана.

Картирование гидрогеохимических зон по отдельным водоносным комплексам (горизонтам) или их однотипных последовательных сочетаний в разрезе (гидрогеохимический пояс) по гидрогеологическим структурам успешно используется при прогнозировании и поисках инфильтрационных эпигенетических месторождений урана. Урановое оруденение располагается на контакте гидрогеохимических зон окисления и восстановления.

Сопоставление современной гидрогеохимической зональности подземных вод и эпигенетической зональности водовмещающих пород позволяет судить о степени их соответствия и, следовательно, о направленности и интенсивности перераспределения первично-конституциональных содержаний урана в проницаемых отложениях артезианских бассейнов и их складчатого обрамления.

Поступление урана и тория в воды зоны гипергенеза обусловлено, главным образом, процессами разрушения горных пород и минералов (выветривание). При этом источником урана в водах могут быть не только коренные породы и продукты их разрушения (коры выветривания), но и аллювиальные отложения, постоянно контактирующие с речными водами. Эксперименты Н.А. Титаевой (2005) по извлечению подвижных форм урана из элювиальных песков в водную, органическую и гидрокарбонатную вытяжки показали, что из образцов, в которых около половины урана связано с породообразующими минералами легкой фракции, в вытяжку 5%-го раствора NaHCO_3 перешло от 41 до 68 % общего содержания элемента, в воду – 4–8 % валового урана, а в водный раствор гумусовых кислот (вытяжку из торфа) – до 19,2 % от общего его содержания. Из образцов, где более 80 % урана связано с аксессуарными минералами (циртолит, монацит), в водную вытяжку перешло в 10 раз меньше U, а в гидрокарбонатно-натриевую – в 2–4 раза меньше. Эти эксперименты лишней раз подтверждают принципиальную возможность перехода урана и других радиоактивных элементов в гидрокарбонатно-натриевые воды зоны активного водообмена, фильтрующиеся по трещиноватым породам и насыщенные O_2 , CO_2 и растворенным органическим веществом.

Поступление урана в воды из пород происходит даже в условиях вечной мерзлоты. Так, по данным Н.А. Титаевой (2005), концентрация урана в воде, отфильтрованной из растаявшего льда ледяных жил, оказалась выше, чем в поверхностных водах соответствующих участков. В то же время взвеси, отфильтрованные из этой воды, содержали меньше урана и больше тория, чем вмещающие ледяные жилы лессовидные суглинки. Все это свидетельствует о поступлении урана в лед из взвешенных частиц, возможно, при частичном оттаивании жильных льдов.

Исследование изотопного состава радионуклидов в водах Алданского щита показало, что их отношение не соответствует радиоактивному равновесию (табл. 4.7). Дочерние изотопы преобладают в водах, по сравнению с материнскими изотопами тех же самых элементов. Изотопы урана являются

наиболее устойчивыми в поверхностных водах, по сравнению с изотопами тория и радия. Последние в речных водах находятся, преимущественно, в составе взвеси. В истинно растворенном состоянии они встречаются лишь вблизи мест выщелачивания из горных пород. Даже содержание урана, переносимого в составе взвеси, примерно в 10 раз больше содержания урана, растворенного в том же объеме воды.

Таблица 4.7

*Изотопные отношения радионуклидов в водах Алданского щита
(в единицах активности, по Н.А. Титаевой и др., 2005)*

Объект	Породы	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	Th/U в воде (е.м.)	Th/U в породе (е.м.)
Шурф	Известняки, Сп	$3,3 \pm 0,6$	$0,54 \pm 0,04$	$1,76 \pm 0,3$	$0,08 \pm 0,02$	2,4
Р. Алдан	Известняки, Сп	$2,97 \pm 0,5$	–	–	$< 0,13$	3,3
Руч. Васильевка	Кристалл. сланцы, AR	$2,32 \pm 0,06$	–	–	$< 0,1$	2,1
Р. Талая	То же	$1,83 \pm 0,1$	–	–	$< 0,1$	–
Р. Неакуя	Граниты, AR	$1,48 \pm 0,2$	$0,21 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,11$	$2,0 \pm 0,2$	14,4

Примечание: е.м. – единицы массы.

Коэффициенты водной миграции радионуклидов, рассчитанные Н.А. Титаевой для Алданского и Вилюйского районов, приведены в табл. 4.8. Из этих данных следует, что миграционные свойства урана, тория и дочерних продуктов их распада в водах зоны гипергенеза сильно отличаются. Миграционные свойства тория существенно ниже, чем урана. Кроме того, более легкие изотопы одних и тех же элементов лучше мигрируют в водных растворах, чем тяжелые.

Таблица 4.8

Коэффициенты водной миграции радионуклидов для Алданского и Вилюйского районов Сибири (по Н.А. Титаевой и др., 2005)

Район	Объект	Породы	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{232}Th
Алданский	Р. Б.Неакуя	аляскитовые граниты	1,3	2,1	0,28	–	$< 0,01$
То же	Руч. Васильевка	то же	1,3	2,8	–	0,54	0,01
То же	Р. Каталах	кристаллические сланцы	–	–	–	2,7	$< 0,01$
Вилюйский	Руч. Лагерный	долериты	1,1	–	–	2,0	$< 0,01$

Примечание: – нет данных.

В условиях жаркого сухого климата подвижность как урана, так и тория возрастает. Происходит его накопление в водах зоны гипергенеза. С одной стороны, высокие температуры и содовый состав вод ускоряют процесс выщелачивания урана из горных пород. С другой стороны, растет концен-

трация урана в водных растворах за счет испарительных процессов, приводящих к соосаждению малых элементов с выпадающими при концентрировании раствора солями и глинистыми минералами.

Важное значение для накопления радиоактивных элементов в водах имеет Eh и pH вод. Особенно отчетливо зависимость от Eh проявлена для пластовых вод. Высокая концентрация урана характерна для вод с положительными значениями Eh, что обусловлено более легкой растворимостью U^{6+} , по сравнению с U^{4+} . В связи с уменьшением Eh с глубиной уменьшается концентрация урана, и высокие его содержания в водах встречаются на глубинах не более 200–300 м от поверхности.

Концентрирование урана из водных растворов происходит на геохимических барьерах. Как следует из анализа роли ландшафтно-климатических условий, испарительный барьер не играет существенной роли в концентрировании урана и тория. Уран и торий остаются в растворах даже в условиях высокой солености. На это указывают и низкие кларки урана и тория в эвапоритах (Григорьев, 2002). Для урана установлены следующие геохимические барьеры, определяющие его концентрирование из растворов :

1. Восстановительный барьер. U^{6+} восстанавливается до U^{4+} . Ион U^{4+} существует только в сильноокислых растворах. При понижении кислотности он гидролизует в виде $U(OH)^{3+}$ и UO^{2+} . Произведение растворимости $[U^{4+}] \cdot [OH^-]^4 = 10^{-52}$ при $25^\circ C$. Обязательное условие – сорбция урана на поверхности твердых частиц, например на органическом веществе. В других случаях, даже в резковосстановительной среде с H_2S и с содержанием U до 500 мг/л, восстановление не идет.
2. Сорбционный барьер. Имеет огромное значение. В роли сорбентов выступают различные вещества (глинистые, гидроокислы Fe и др.), но прежде всего органическое вещество (гумусовое, сапропелевое) и фосфаты. Сопряженные процессы сорбции и восстановления урана могут протекать миллионы лет. В результате накапливаются значительные концентрации урана.
3. Ванадиевый барьер. Приводит к образованию карнотита. Возможен при pH = 4.
4. Титановый барьер. Предполагает взаимодействие титана, сброшенного при катагенезе из глинистого вещества с ураном, и формирование пленок браннерита UTi_2O_6 .

Сочетание окислительно-восстановительного барьера с условиями, обеспечивающими повышенное содержание урана в грунтовых и подземных водах (аридный климат, наличие в области питания пород, обогащенных ураном), обуславливает формирование инфильтрационных месторождений урана с перемещающимся фронтом. Их образование являются следствием окислительно-восстановительных реакций в подземных водах. Если кислородсодержащая вода начинает двигаться по водоносному горизонту, в котором первоначально существовали восстановительные условия, то меж-

ду окислительной и восстановительной обстановками может образоваться Eh-фронт (рис. 4.7).

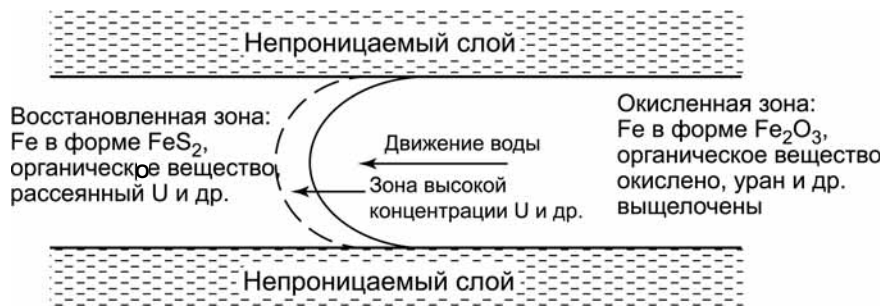


Рис. 4.7. Идеализированное сечение через инфильтрационное фронтальное месторождение урана в водоносном горизонте, сложенном песчаниками

Этот фронт будет перемещаться в направлении движения воды, но со значительно меньшей скоростью, чем вода. Скорость движения фронта определяется способностью водоносного горизонта (особенно содержащимся в нем органическим веществом) потреблять кислород. Если типичный водоносный горизонт в осадочных породах содержит 1 % реакционно-способного органического углерода, а подземная вода – 10 мг/л растворенного O_2 , то, согласно расчету, фронт должен мигрировать в 13 000 раз медленнее, чем вода (Драйвер, 1985). Уран и некоторые другие элементы (особенно селен, мышьяк и молибден) не растворимы в восстановительных условиях и растворимы в окислительных. При продвижении фронта окисления любые из этих элементов, присутствующие в водоносном горизонте, растворяются. Движущиеся подземные воды переносят их через фронт в восстановительную среду, где они сразу же снова осаждаются. Таким образом, уран, содержащийся во всем водоносном горизонте до прохождения фронта или перенесенный из других частей системы подземных вод, концентрируется в непосредственной близости к фронту, что создает возможность формирования месторождения.

4.3. Геохимия урана и тория в осадочном процессе

4.3.1. Основные факторы и условия образования осадочных пород

Геохимия урана и тория в осадочном процессе определяется совокупностью условий формирования осадков и химических свойств элементов.

Среди множества факторов, определяющих закономерности формирования осадочных пород и условия образования осадочных толщ, ведущее значение имеет тектоника, в частности режим колебательных движений земной коры. Большое влияние на общий ход осадочного процесса оказывают климат и рельеф, но их роль в определенной мере регулируется тектоникой. Кроме того, на формирование осадочных толщ оказывает влияние жизнедеятельность организмов, солевой состав и соленость вод, Eh, pH и др.,

но все они имеют подчиненное значение и осадконакопление во многом ограничивается общим ходом тектонического развития планеты, климатом и рельефом.

Роль тектоники в процессе литогенеза. Интенсивность, частота, региональность тектонических колебательных движений существенным образом отражаются на составе, строении, скорости накопления и мощности осадка, а также форме осадочных тел.

Колебательные движения вызывают трансгрессии и регрессии морских водоемов и, как следствие, перемещение береговых линий. Вместе с положением берега изменяется и состав осадков. Например, при трансгрессии на данном участке водоема отлагались глинисто-алевритовые осадки, в случае регрессии здесь же возможно накопление более крупнозернистых осадков. Колебательные движения могут привести к формированию мелководных водоемов с весьма ограниченной связью с открытым морем. В них в условиях аридного климата и пенеппена терригенное осадконакопление может смениться хемогенным. Колебательные движения могут привести к заболачиванию территории и возникновению торфяника.

Тектонические движения в пределах суши приводят к изменению положения области сноса осадочного материала, изменению базиса эрозии, что, в свою очередь, отражается на составе накапливающегося осадочного материала. Тектонические колебательные движения – одна из основных причин слоистого строения осадочных толщ, чередование в разрезе пород разного состава. Поскольку граница между слоями выражена достаточно четко, предполагают, что смена одной обстановки осадконакопления другой совершается относительно быстро.

Тектоника оказывает огромное влияние на скорость накопления осадков, их мощность. Скорость современного осадконакопления колеблется в широких пределах. Наиболее быстро накапливаются осадки у горных подножий и в конусах выноса, достигая в ряде случаев нескольких метров в год. Установлено, что скорость накопления осадков в горно-складчатых областях (0,01–0,3 мм/год) существенно выше, чем на платформах (0,003–0,02 мм/год).

Большое влияние на литогенез оказывают горообразовательные тектонические движения и магматизм. Благодаря их проявлению в сферу осадкообразования вовлекаются огромные массы магматических, метаморфических и осадочных пород, а образующиеся при этом сильно пересеченные формы рельефа способствуют интенсивному их выветриванию и денудации. Особенности рельефа определяют скорость течения и транспортирующие возможности водных потоков.

Влияние климата на литогенез. Климат планеты определяется множеством факторов. Это интенсивность солнечной радиации, прозрачность и состав атмосферы, гипсометрическое положение суши и дна Мирового океана, соотношение площадей суши и моря, излучение внутреннего тепла планеты, направление ветров, направление и температура морских течений и т. д. Будучи последствием взаимодействия разных факторов, климат ока-

зывает существенное влияние на седиментогенез в целом и на облик будущей породы.

Выделяют три типа климата: нивальный, гумидный и аридный. В соответствии с этим, Н.М. Страхов выделил четыре климатических типа литогенеза: ледовый (нивный), гумидный, аридный и один – анклиматический (вулканогенно-осадочный).

Ледовый (нивный) тип литогенеза характеризуется нахождением воды преимущественно в твердой фазе (лед) и именно в такой фазе она проявляет свою активность. Низкая температура вызывает существенное замедление химических процессов и подавляет жизнедеятельность организмов. В связи с этим роль осадочного материала химического и органического происхождения при ледниковом литогенезе весьма незначительна или не проявляется вообще. Основная часть осадочного материала поставляется механическим выветриванием. Перенос осадочного материала осуществляется преимущественно ледниками и в меньшей степени водой подледниковых ручьев. Вследствие этого осадочная дифференциация проявлена слабо. В итоге накапливается совершенно несортированный осадочный материал, из которого образуются породы моренного типа – глины валунные, супеси, несортированные валунники.

Гумидный тип литогенеза осуществляется в обстановках тропического, субтропического, влажного умеренного и холодного климатов. В каждом из этих климатических режимов осадкообразование имеет свои специфические черты при общности основных типовых признаков. Генезис осадочного материала при таком типе литогенеза наиболее многообразен. Здесь активно проявляют себя факторы механического разрушения, химического разложения, а также биологические процессы. В связи с этим в осадок возможно поступление обломочной, хемогенной и органогенной частей. Поскольку в разном климате температура, количество осадков, жизнедеятельность организмов неодинаковы, то образование осадков в каждом конкретном случае будет нести свои специфические черты. В условиях теплого климата (тропического и субтропического) при равнинном рельефе весьма интенсивно протекает химическое выветривание пород. В обстановке умеренного и холодного климата из-за снижения среднегодовой температуры этот процесс совершается в замедленном темпе. Если же выветривание происходит в условиях резкорасчлененного рельефа, то даже в зонах теплого климата механическое выветривание начинает существенно преобладать над химическим. Жизнедеятельность организмов завершается образованием осадочного материала – минеральных скелетных остатков и не полностью разложившегося органического вещества, а продукты разложения последнего (CO_2 и гумусовые кислоты) способствуют механическому и химическому выветриванию пород. В зоны осадконакопления при гумидном литогенезе, таким образом, поступает обломочный и органогенный материал, растворенная и коллоидная части. В зависимости от термобарических условий pH, Eh, солености вод бассейна осадконакопления и биохимической ак-

тивности организмов, растворенная и коллоидная части могут оставаться в растворе или перейти в осадок в твердой фазе.

Многообразие обстановок в зонах гумидного климата предопределяет и разнообразие литологического состава пород. Здесь возникают глинистые, обломочные (песчаники, алевриты), хемогенные (карбонаты, бокситы и т. д.), органогенные (известняки, диатомиты, угли и др.) и смешанные осадочные образования. Гумидный тип литогенеза в геологическом прошлом резко преобладал над остальными. В современную эпоху этот тип литогенеза также преобладает над всеми остальными, охватывая примерно 57 % суши или 70 % поверхности всей планеты.

Аридный тип литогенеза – породообразование в условиях повышенных температур, но при остром дефиците воды. Аридный литогенез характерен для континентов (пустыни, полупустыни, сухие степи), но имеет развитие и в морских условиях (Красное, Каспийское моря и др.). В обстановке аридного климата на континентах осадочный материал в виде обломочной и растворенных частей очень часто поступает из располагающихся по соседству гумидных зон – с гор вместе с мощными временными водотоками, ручьями и реками. В пределах областей аридного литогенеза перенос обломочного материала осуществляется главным образом ветром. Этому способствует отсутствие или слабое развитие почвенного покрова и растительности. Благодаря эоловому переносу терригенного материала из аридных зон выносятся алевритовый и глинистый материал, накапливается песчаный. В озерах, лагунах и морях осадконакопление осуществляется за счет аутигенного минералообразования, приносимого ветром песчаного, алевритового и глинистого материала, а также продуктов жизнедеятельности растительных и животных организмов. Если происходит засоление водоемов, осадкообразование за счет жизнедеятельности организмов постепенно сокращается и может совсем прекратиться. Доминирующее значение тогда получает химическая седиментация, проявляющаяся в последовательном накоплении сульфатов кальция, хлоридов натрия, калия и др. При опреснении водоемов седиментация эволюционирует в обратном порядке с постепенным возрастанием роли терригенных и органогенных пород.

Таким образом, для аридного климата характернее следующий набор пород: эоловые пески и песчаники, глинисто-алевритовые отложения (нередко засоленные), известняки, доломиты, гипсы, ангидриты и каменная соль.

Вулканогенно-осадочный тип литогенеза – азональный или аклиматический. Под ним Н.М. Страхов понимал породообразование на площадях вулканических извержений и в их окрестностях, находящихся под исключительным или определяющим влиянием эффузивного процесса. Отличительная черта этого типа литогенеза – осадочный материал – в значительной

степени поставляется вулканами, однако по мере удаления от очагов вулканизма в осадках все более возрастает роль обломочного и хемогенного материала, образующегося за счет продуктов выветривания. В составе продуктов вулканической деятельности вулканические бомбы, пепел, гидротермальные воды и газы (экзгаляции). Твердые продукты извержения образуют вулканогенно-осадочные (пирокластические) породы. Часть растворенных и газообразных продуктов извержений в условиях земной поверхности переходит в результате химических реакций в твердую фазу, а затем в осадок. Вулканогенные продукты дальнего переноса (пепел) могут оказывать существенное влияние на геохимические особенности осадочных отложений других типов литогенеза.

Классификация осадочных пород

Общепринятой классификации осадочных пород нет, что связано с целым рядом трудностей, в частности с полигенетичностью основных составных частей. В специальной литературе предложено много классификаций осадочных пород. Не обсуждая их достоинств и недостатков, в работе используем сравнительно простую классификацию, предложенную Б.К. Прошляковым и В.Г. Кузнецовым (1991), построенную на основе классификации М.С. Швецова.

Обломочные: грубообломочные (обломки крупнее 1 мм), песчаные (обломки 1,0–0,1 мм), алевритовые (обломки 0,1–0,01 мм), пелитовые (обломки менее 0,01 мм), вулканогенно-осадочные.

Глинистые: полиминеральные, гидрослюдистые, каолинитовые, монтмориллонитовые.

Хемогенные и биогенные: алюминистые, железистые, марганцовые, кремнистые, фосфатные, карбонатные, сульфатные, галоидные.

Каустобиолиты: каменные и бурые угли, нефти, озокериты, асфальты, горючие сланцы.

4.3.2. Содержание урана и тория в осадочных породах

Среднее содержание урана и тория в осадочных горных породах составляет 3,4 и 7,7 г/т, соответственно (табл. 4.9). В отличие от кларка для верхней части континентальной земной коры, они обогащены ураном, но обеднены торием. По данным А.П. Виноградова, в осадочных породах содержится 3,2 г/т U и 11 г/т Th при кларках для земной коры 2,5 и 13 г/т, соответственно. Причину этого дисбаланса следует искать в разной подвижности элементов в зоне гипергенеза. По-видимому, основным резервуаром недостающего тория должны быть коры выветривания, из которых выщелочен уран, но для которых характерен избыточный торий.

Таблица 4.9

Среднее содержание урана и тория в осадочных породах верхней части континентальной коры (по Н.А. Григорьеву, 2003)

Горные породы	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Пески и песчаники	2,3	7,8	3,4
Глины и глинистые сланцы	4,5	10,0	2,2
Карбонатные породы	2,1	2,4	1,1
Кремнистые породы	5,0	3,4	0,7
Эвапориты	0,68	0,7	1,0
Осадочные породы в целом	3,4	7,7	2,3
Кларк	2,5	9,3	3,7

Анализ данных табл. 4.9 и 4.10 показывает, что осадочные породы весьма неоднородны по содержанию как урана, так и тория. Различия в составе обусловлены различными условиями формирования пород. Особенно значительны различия между механогенными (терригенными) и хемогенными осадочными породами.

Таблица 4.10

Содержание урана и тория в главнейших типах осадочных отложений (с нормальной радиоактивностью) континентальной части земной коры (по А.А. Смыслову, 1974)

Группа и типы пород	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Терригенные (песчано-глинистые)			
Конгломераты, гравелиты	2,4	9,0	3,7
Песчаники, алевролиты	2,9	10,4	3,6
Аргиллиты, глинистые сланцы, глины	4,0	11,5	2,4
Кварцевые конгломераты	6,3	31	5–10
Углеродисто-глинистые сланцы	>10–20	15	<1
Кремнистые			
Кремнистые сланцы, кварциты	1,7	2,2	1,2
Глинисто-кремнистые сланцы	2,8	6,2	2,2
Карбонатные			
Известняки	1,6	1,8	1,1
Мергели	2,8	2,5	0,9
Доломиты	3,7	2,8	0,8
Соленосные			
Ангидриты	1,0	1,0	1,0
Каменная соль	0,9	1,0	1,1
Каустобиолиты			
Каменный уголь	3,4	4,8	1,4

А.А. Смысловым (1974) показано, что осадочные отложения складчатых областей, по сравнению с платформенными, характеризуются более значительными колебаниями содержаний радиоактивных элементов. Проведенные им сопоставления содержаний радиоактивных элементов в осадочных отложениях позволило выявить особенности отдельных литологических типов осадков, сформировавшихся в различные стадии развития подвижных поясов.

Формирование первично обогащенных ураном осадочных отложений (углеродисто-кремнистые сланцы, битуминозные известняки, каустобиолиты и др.) тесно связано с накоплением и распределением в зоне литогенеза органического вещества $C_{орг}$. Среди пород с нормальным содержанием органического вещества $C_{орг}$ ($< 0,3 \div 0,5 \%$) по радиоактивным свойствам выделяются пять групп: терригенные, кремнистые, карбонатные, соленосные отложения и каустобиолиты (Смыслов, 1974).

4.3.2.1 Терригенные (обломочные, глинистые) осадочные породы

Для терригенных осадочных пород характерно наиболее высокое первичное содержание урана и тория, близкое к кларку (табл. 4.9 и 4.10).

В терригенных осадках, формирующихся в разных геотектонических обстановках, обнаруживается зависимость содержания урана (и в меньшей степени тория) от гранулометрического состава пород, выражающаяся в постепенном увеличении содержания урана в ряду: конгломераты → песчаники → алевролиты → аргиллиты. Эта тенденция выражена при разных уровнях накопления радиоактивных элементов в осадках. Так, А.С. Митропольским (1979) показано на примере южной части Алтае-Саянской складчатой области, что в терригенных осадочных породах, обедненных в целом ураном и торием, проявлена та же тенденция (табл. 4.11).

Таблица 4.11

Средние содержания и распределение урана и тория в породах нижнего и верхнего силура Ануйско-Чуйского синклинория (по А.С. Митропольскому, 1979)

Порода	Содержание элементов, г/т		Th/U
	уран	торий	
Песчаники	0,5	1,0	2,0
Алевролиты	0,8	6,2	7,7
Сланцы глинистые	1,2	13,0	10,8
Сланцы глинисто-известковистые	1,8	3,1	1,7
Известняки	0,5	0,8	1,6

Прямая связь содержаний урана и тория с количеством глинистых частиц обусловлена, вероятно, их ролью переносчиков тория и сорбентов урана. Соотношение и содержание урана и тория в аргиллитах зависят от их минерального состава. В частности, установлено, что максимальное содер-

жание тория свойственно гидрослюдистым, а урана – каолинитовым аргиллитам. По-видимому, большая часть тория переносится в бассейн седиментации в виде адсорбированной на частицах глины или гидроокислах железа (Смыслов, 1974).

Связь содержания радиоактивных элементов с гранулометрическим составом в различных обстановках осадконакопления проявлена неодинаково. Так, установлено, что в условиях континентального осадконакопления в красноцветных отложениях континентальных фаций зависимость содержания урана и тория от гранулометрического состава проявлена значительно слабее, чем в зеленоцветных морских (табл. 4.12).

Таблица 4.12

Содержание урана и тория в отложениях нижней терригенной толщи лопатинской свиты (по А.Д. Ножкину, В.А. Гавриленко, 1976)

Толща, пачка	Порода	U, г/т	Th, г/т	Th/U
Красноцветная	конгломераты и гравелиты	2,1	11,7	5,6
	песчаники	2,1	11,3	5,4
	алевролиты	3,1	12,8	4,1
Зеленоцветная	конгломераты и гравелиты	3,2	7,3	2,3
	песчаники	3,2	13,0	4,1
	алевролиты	4,9	17,6	3,6

Наряду с гранулометрическим составом, большое влияние на распределение и содержание урана в терригенных осадках оказывает органическое вещество, хотя четкая корреляция между ним и ураном в породах с нормальной радиоактивностью наблюдается не всегда. Связь урана и органического вещества подтверждается результатами радиографических исследований треков индуцированного деления. В терригенных осадках мелководных фаций отмечаются сгустки треков, в то время как в породах глубоководных фаций (преимущественно глинистых сланцах) треки распределены сравнительно равномерно. Подобная закономерность может быть увязана с особенностями размещения органического вещества в морских осадках.

А.Б. Ронов и В.В. Вебер установили, что в фациях открытых бассейнов органический материал формируется из планктона и бентоса и накапливается в основном равномерно. В прибрежно-морских фациях сосредоточена основная масса органического вещества (главным образом, гумуса), связанная с разложением растительных остатков, распределяющихся по всей массе породы крайне неравномерно. Поэтому приуроченность урана к терригенным отложениям прибрежных фаций и неравномерность его распределения объясняются, прежде всего, размещением органического вещества, а не гранулометрическим составом пород (Смыслов, 1974).

Торий-урановое отношение в терригенных осадках колеблется в широких пределах (от 2–3 до 5–10, иногда выше). Некоторые авторы допускают

возможность использовать этот параметр для определения фациальной принадлежности пород, считая, что его высокие значения характерны для грубозернистых осадков прибрежных фаций, где накапливаются устойчивые к выветриванию торийсодержащие акцессорные минералы. Вместе с тем увеличение торий-уранового отношения в окисленных песчаниках и конгломератах может объясняться частичным выносом урана при эпигенетическом преобразовании пород.

Среди осадочных терригенных отложений, первично обогащенных радиоактивными элементами, выделяется два крайне различных радиогеохимических типа пород:

1. Существенно ториеносные и урано-, ториеносные грубообломочные породы (конгломераты, гравелиты, песчаники) аллювиальных, прибрежно-морских и иных фаций.
2. Существенно ураноносные обогащенные фосфором или органикой породы разнообразного состава (сланцы, песчаники), формирующиеся в разных фациальных обстановках морских или иных бассейнов.

Терригенно-биогенные и хемогенные углеродистые сланцы, песчаники и известняки составляют своеобразную группу пород, геохимические особенности которой мы рассмотрим в следующем разделе (см. разд. 4.3.2.2).

Примером ториеносных осадочных отложений являются древние кварцевые конгломераты, а также современные и консолидированные россыпи, обогащенные некоторыми устойчивыми к выветриванию акцессорными минералами магматических и метаморфических пород (монацитом, цирконом, пироксеном, эвксенитом и др.).

Повышенные содержания урана (до $10 \div 50 \times 10^{-4} \%$), тория (до $0,05 \div 0,02 \%$) и целого ряда других элементов (Zr, Ti, La, Nb) в конгломератах и грубозернистых песчаниках наиболее характерны для докембрийских отложений, формирующихся в краевых прогибах или в краевых зонах складчатых областей. В грубозернистых радиоактивных осадках обнаруживается зависимость содержания урана и тория от гранулометрического состава пород. По мере перехода к более мелкозернистым разностям (Смыслов, 1974) существенно снижается содержание урана и тория и уменьшается торий-урановое отношение.

Результаты минералогических исследований свидетельствуют с приуроченности урана и тория к обломкам высокордиоактивных устойчивых к выветриванию акцессорных минералов: циркона, монацита, торита, которые обогащают главным образом кластическую часть цемента. Содержание урана и тория в кварцевой гальке обычно не превышает $5 \times 10^{-4} \%$. Количество акцессорных минералов тяжелой фракции снижается от конгломератов к мелкозернистым песчаникам с десятых долей процента до сотых и тысячных. Постоянный (кварцевый) состав гальки, ее хорошая окатанность и отсортированность свидетельствуют о глубоком химическом выветривании пород областей сноса и о мелководных условиях формирования песчано-

конгломератовых толщ с монацитом, цирконом и торитом. В кварцевых песчаниках, обогащенных эпигенетическим антраксолитом, резко увеличивается содержание урана при сохранении количества тория.

Наряду с кварцевыми песчаниками и конгломератами, имеющими относительно убогие концентрации урана и тория, в разных районах земного шара (Африка, Северная и Южная Америка, Сибирская платформа и др.) известны ураноносные и золотоносные конгломераты, в которых содержание урана достигает 0,1 % и выше. Ряд данных (наличие настурана и тухолита, замещение настураном цемента и др.) свидетельствует об эпигенетическом характере рудного вещества, но не исключает, по-видимому, общего сингенетического заражения пород ураном (Смыслов, 1974).

На происхождение радиоактивных кварцевых песчаников и конгломератов докембрия имеются разные точки зрения. Одни авторы объясняют слабоповышенные содержания урана и тория в конгломератах процессами механического выветривания и накоплением в прибрежно-морских зонах устойчивых тяжелых минералов, другие – восстановлением органикой шестивалентных соединений урана до четырехвалентного состояния. Максимум содержания урана обусловлен, по мнению последних, обогащением органическим веществом осадков преимущественно прибрежной зоны.

Наиболее вероятным представляется совместное влияние процессов механического обогащения ураном и торием грубозернистых осадков (за счет акцессориев) и осаждения урана в результате восстановления и сорбции органическим веществом. На возможное участие процессов механического обогащения в концентрировании урана и тория указывают радиогеохимические особенности некоторых современных аллювиальных и прибрежно-морских россыпей. В прибрежно-морских россыпях повышенная радиоактивность связана, главным образом, с присутствием редких акцессорных минералов, для которых характерно наиболее высокое содержание урана и тория (монацит, пирохлор, циркон). Подобного рода россыпи, обогащенные монацитом, цирконом, ильменитом, рутилом и другими минералами, развиты вдоль морских побережий Северной и Южной Америки, Индии и в других местах. Содержание урана и тория в этих породах (при общем количестве тяжелых минералов 2,5–7 %) колеблется от 0,001 до 0,01 %.

4.3.2.2. Хемогенные и биогенные отложения

Кремнистые и глинисто-кремнистые отложения (кремнистые сланцы, яшмы, кварциты) содержат значительно меньше урана и тория, чем терригенные осадки, и отличаются пониженным торий-урановым отношением (рис. 4.8).

Среди этой группы пород широко распространены в разных частях земного шара первично ураноносные углеродисто-кремнистые и углеродисто-глинистые сланцы, получившие название **черные сланцы**. Этот термин признан и широко используется в геологической литературе.

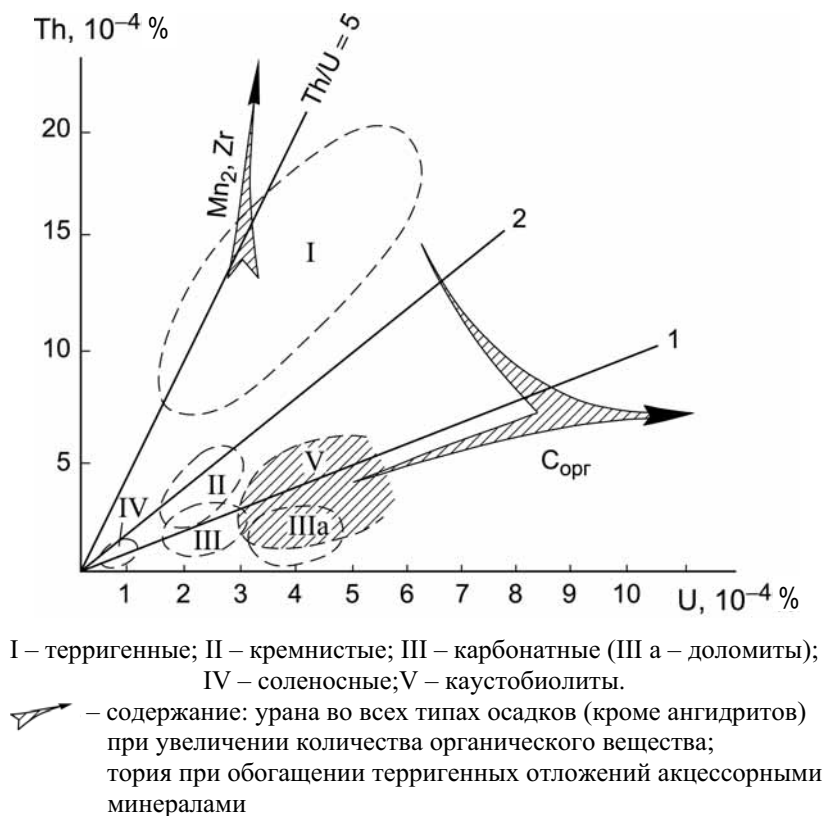


Рис. 4.8. Поля реализации содержания урана и тория в осадочных отложениях земной коры с нормальной радиоактивностью (по А.А. Смыслову)

Кларк тория в черных сланцах, согласно данным Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (1994), составляет 6–7 г/т. Аномальным считается содержание тория свыше 10 г/т. Следовательно, Th в черных сланцах не накапливается. Случаи геохимических аномалий тория объясняются его неспецифическим накоплением в составе терригенного или вулканогенного обломочного материала.

Уран – наиболее изученный элемент в черных сланцах. Средневзвешенное содержание урана в черных сланцах, по оценкам Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (1994), составляет 13 ± 2 г/т. Интересно отметить, что средневзвешенная оценка по 15 стратонам оказалась в 1,5 раза выше, чем оценка среднего как медианы 8 400 анализов из 240 выборок ($8,5 \pm 0,8$ г/т). В стратиграфическом разрезе распределение урана в черных сланцах весьма неравномерно (рис. 4.9).

Возрастной диапазон таких пород весьма широк: от архея до палеогена. Строго говоря, черные сланцы следует рассматривать как метаморфические породы низкой стадии метаморфизма. Однако установлено, что природа их аномальной радиоактивности первично осадочная. Процессы метаморфизма обусловили лишь некоторое перераспределение металлов и, возможно, изменение формы их нахождения.

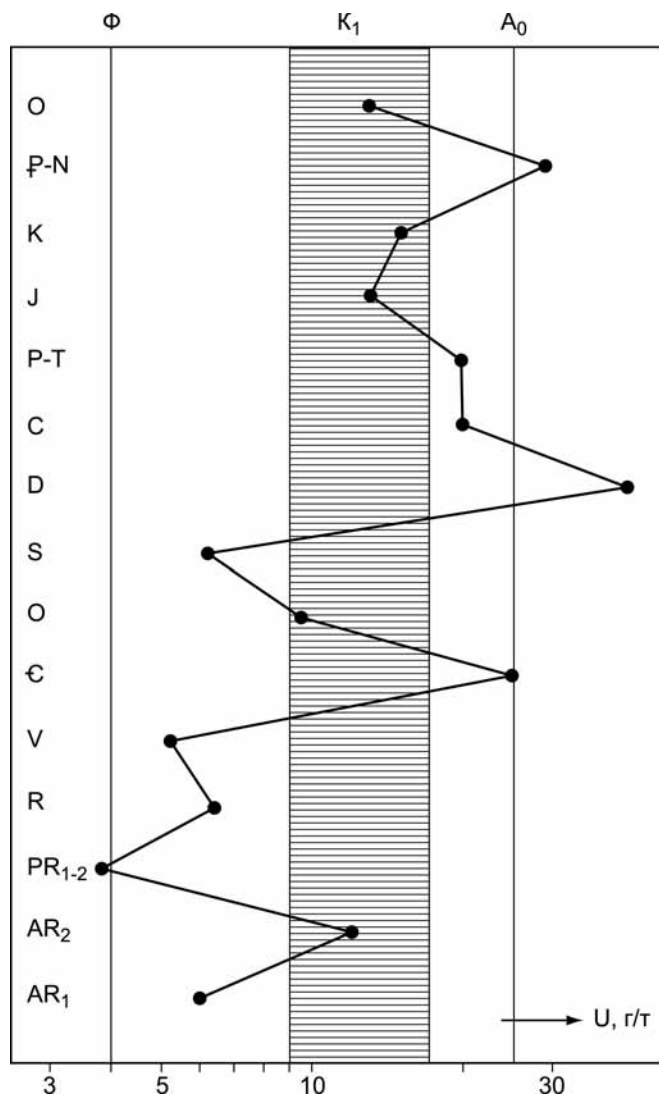


Рис. 4.9. Распределение средних взвешенных (на долю литотипов) содержаний урана в черных сланцах по стратиграфическому разрезу (по Я.Э. Юдовичу и М.П. Кетрис, 1994):

$K_1 - Me \pm \sigma_{Me}$, где Me – медиана; A_0 – минимальная положительная аномалия; Φ – отрицательная аномалия; $\Phi \neq A_0$ – геохимический фон

Я.Э. Юдович обобщил информацию об аномально радиоактивных черных сланцах мира. Контрастные аномалии от 20 до 140 г/т U_3O_8 (в среднем 55 г/т U) установлены в архейских графитовых сланцах Северной Манитобы и Саскачевана в Канаде. Хорошо изучены сульфидоносные черные сланцы среди карелеид района месторождения «Оутокумпу» в Восточной Финляндии. Они содержат 50–70 г/т U_3O_8 (в среднем 47 г/т U). Этому же возраста свита Кулпин в Северной Австралии в районе уранового месторождения «Аллигейтор Ривер». Здесь в породах содержится 20–130 г/т U, что

составляет в среднем для четырех месторождений 103 г/т. В венд-кембрии известны тяньпанские кремнистые сланцы, в том числе высокоуглеродистые (кахитолиты), содержащие 200–250 г/т U (в среднем 220 г/т), и знаменитые квасцовые сланцы Норвегии и Швеции, в особенности оленидовые слои верхнего кембрия, где максимальные концентрации характерны для линз углеподобного вещества – кольма (до 6400 г/т U в центральных частях линз). Мощность промышленного ураноносного пласта верхнего кембрия 2,5–4 м, среднее содержание в нем урана 350 г/т, извлекаемые запасы 300 тыс. т. Уран в небольших количествах добывали уже с 1953 г.

Диктионемовые сланцы Швеции, Польши и Прибалтики рассматриваются как непосредственное продолжение верхнекембрийских ураноносных сланцев. В среднем они содержат 220 г/т U, при максимальных содержаниях 1500 г/т.

Из силурийских граптолитовых сланцев выделяются северокордильерские, в бассейне р. Маккензи. Местами они сильно пиритизированы фосфатоносны (до 20 % P_2O_5) и содержат 119–247 г/т U, в среднем 170 г/т.

Знаменитые фаменские (а также фамен-турнейские) сланцы Чаттануга и их аналоги в США в среднем содержат 30 г/т U, а в наиболее ураноносной пачке Гассауэй в штате Теннесси – до 160 г/т. Геолого-экономические оценки, сделанные в 1976 г. для 12 графств штата Теннесси, для пачки Гассауэй с горной массой 76–91 млрд т и средним содержанием урана около 50 г/т дали геологические запасы урана 4,2–5,1 млн т.

Резко сконцентрирован уран в сланцах Сент-Ипполит во Франции – 1244 г/т. По мнению Я.Э. Юдовича, здесь не обошлось без эпигенетического обогащения (встречается метаотенит).

Много урана в среднепенсильванском (C_2 – C_3) черном сланце Мекка кворри и гомологичном ему сланце Логан кворри (штаты Иллинойс и Индиана). По четырем пластопересечениям среднее содержание U, взвешенное на мощность 4–6 пачек, слагающих пласт, составляет 60–160 г/т, а по отдельным пачкам достигает 240 г/т (пачка «G», сланец Логан кворри, ~10 см, графство Парк, Индиана). Полная мощность пласта здесь 59 см, при среднем содержании $C_{орг}$ ~22 %.

Подсчитано, что при средней мощности пласта 66 см и среднем содержании U 90 г/т геологические запасы урана в сланце Мекка кворри и его стратиграфических аналогах на Среднем Западе США составляют $\sim 10^7$ т при горной массе сланца $\sim 10^{11}$ т.

Из пермских черных сланцев наиболее значительные ресурсы урана сконцентрированы в свите фосфория. При среднем содержании 70 г/т U в пластах богатых фосфоритов (31 % P_2O_5 и мощность более 3 футов) содержится 120–240 г/т U. Германские и польские медистые сланцы тоже ураноносны, но содержание в них урана значительно ниже, чем в фосфории, – в среднем 44 г/т.

Множество ураноносных черных сланцев установлено в юре и мелу. В их числе австралийские горючие сланцы свиты Тулебук, черные сланцы провинции Британская Колумбия в Канаде и баженовские черные сланцы в Западной Сибири. Последние представляют собой, возможно, самое грандиозное скопление урана в стратиффере Земли вследствие огромной горной массы самой баженовской свиты. При наиболее скромных параметрах подсчета (взяв среднее содержание урана 20 г/т) мы получим геологические запасы урана 1 млрд т, а по другим оценкам – вдвое больше (Юдович, Кетрис, 1994).

Среди осадочных пород кайнозойского возраста известны палеогеновые сланцы Египта, содержащие до 300 г/т U, а также менилитовые сланцы Карпат, содержащие линзовидные тела мощностью до 5 м, протяженностью до нескольких километров, в которых среднее содержание U составляет 35 г/т, а максимальное – достигает 620 г/т. Повышенные содержания урана известны и в богатых рением и молибденом сузакских горючих сланцах Средней Азии.

Следует заметить, что хотя черные сланцы и приобрели известность главным образом благодаря аномальным содержаниям в них урана, золота и некоторых других элементов-примесей, среди них широко распространены разности с околочларковыми концентрациями этих металлов. Некоторое представление о вариациях содержаний радиоактивных элементов в черных сланцах дает исследование этих пород новосибирскими учеными в Восточном Саяне (Жмодик и др., 1989). Как следует из этих данных (табл. 4.13), среднее содержание тория в литотипах черных сланцев в различных свитах на разных территориях изменяется от 0,4 до 11,6 г/т, а урана – от 1,5 до 30 г/т. Торий-урановое отношение при этом колеблется от 0,1 до 3,2. Последнее обстоятельство подтверждает, что накопление радиоактивных элементов в сланцах происходит в основном за счет урана. Содержание тория во всех случаях близко к кларку для осадочных пород.

Таблица 4.13

Содержания U, Th, Corp и Th/U в черных сланцах Юго-Восточной части Восточного Саяна (Жмодик и др., 1989)

Свита (возраст)	Типы углеродистых сланцев	Количество проб	U	Th	Th/U	C _{орг}
Ильчирский синклиорий						
Берунгольская	К-Г	16	2,2	5,6	2,6	0,8
Ильчирская (аллохтон)	Г, К-Г, Г-Кб	100	2,3	7,4	3,2	0,6
Ильчирская (автохтон)	Г, К-Г	52	3,7	7,5	2,0	1,4
Оспинская	К-Г	19	2,4	4,4	1,8	1,4
Гаргано-Бутугольский антиклиорий						
Монгошинская	Г, К-Г	286	3,2	10,2	3,2	1,3
Дабанжалгинская (мангатгольская)	Г, Г-Кб	85	10,2	11,6	1,1	4,2
Ильчирская	Кб-Г, К-Г	67	2,4	6,4	2,7	0,7

Свита (возраст)	Типы углеродистых сланцев	Количество проб	U	Th	Th/U	C _{орг}
Окинский синклиорий (восточная часть)						
Дабанжалгинская	К	75	30	3,2	0,1	1,4
	Г-К	113	24,2	8,6	0,4	3,6
	К, Г-К	213	18,6	9,0	0,5	2,2
	Кр	60	10,1	4,5	0,5	
Окинский синклиорий (западная часть)						
Дабанжалгинская	Г-К	27	26	3,8	0,1	2,7
	К	31	2,9	0,4	0,1	0,4
Окинская (ильчирская)	Г-К	19	2,4	5,0	2,1	3,6
Боксон-Сархойский синклиорий						
Дибинская	Г, К-Г	57	2,4	5,4	2,3	1,4
Монгошинская	К-Г	7	1,5	2,7	1,8	

Примечание. Типы углеродистых сланцев: К – кремнистые, Г – глинистые, Кб – карбонатные, Кр – кремни, К-Г – кремнисто-глинистые, Г-К – глинисто-кремнистые.

Фосфориты. На платформах и в складчатых областях широко распространены существенно ураноносные фосфатные и углеродистые образования. Повышенные содержания урана в пластовых фосфоритах установлены как среди платформенных отложений в осадках эпиконтинентальных бассейнов (фосфориты Флориды, Марокко), так и среди отложений складчатых областей. Среди фосфоритоносных формаций наиболее обогащены фосфором, органическим веществом, ураном и многими другими редкими и рассеянными элементами фосфориты и фосфорсодержащие темные аргиллиты формации Фосфория в Северной Америке.

В составе ураноносных фосфоритов преобладают окислы CaO и P₂O₅, в меньшем количестве содержатся SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, постоянно присутствуют карбонаты (1–3 %) и фтор (3–4 %). Фосфатное вещество фосфоритов представлено фторкарбонат-апатитом (франколитом). Характерной особенностью многих платформенных фосфоритов является повышенное содержание органики (до 5–10 %). В фосфоритах вулканогенно-кремнистых формаций складчатых областей органического вещества, как правило, меньше 1 %.

Содержание урана в фосфоритах и фосфорсодержащих породах колеблется в широких пределах (от 0,002 до 0,03 %, иногда выше). Обычно содержание урана возрастает с увеличением количества фосфора (рис. 4.10). В фосфоритах, бедных органическим веществом, связь между ураном и фосфором близка к функциональной (коэффициент корреляции около +1). В платформенных фосфоритах с высоким содержанием органики связь между ураном и фосфором сложная. Вероятно, что в таких породах лишь часть урана тесно ассоциирует с фосфатом, остальной же приурочен к орга-

ническому веществу. Содержание тория в фосфоритах, как правило, не превышает $(5 \div 10) \times 10^{-4} \%$. Низкое содержание тория является характерной особенностью осадочных фосфоритов и резко отличает их от апатитсодержащих гидротермальных тел, которым иногда необоснованно приписывается осадочный генезис.

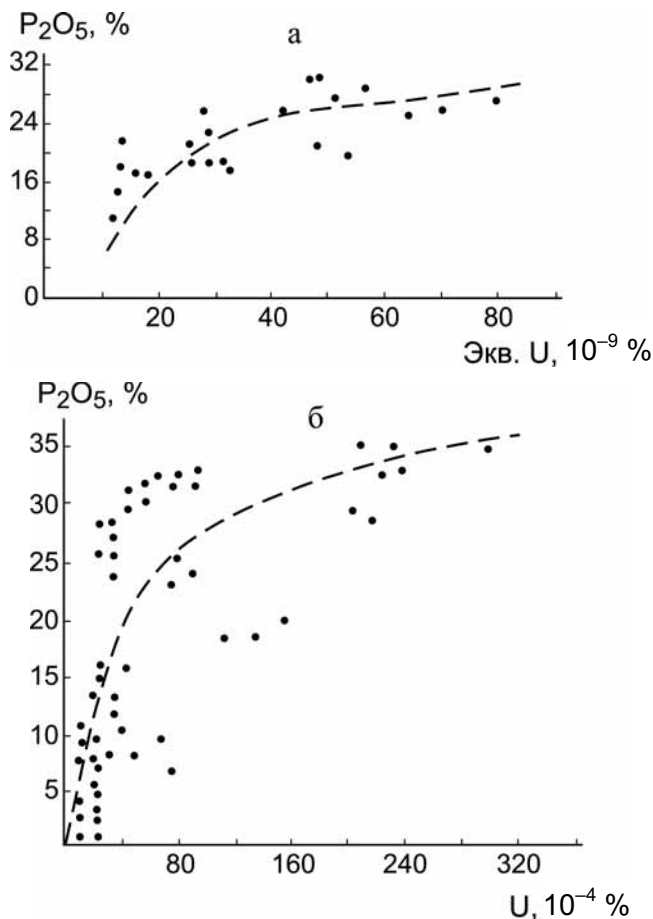


Рис. 4.10. Зависимость содержания урана в фосфоритах от содержания фосфорного ангидрита (взято у А.А. Смыслова, 1974):
а – среднее Поволжье; б – формация фосфория, разрез Коол-Каньона

Анализ содержания урана в фосфоритах различного возраста показал, что наименее ураноносны докембрийские фосфориты. По данным Ю.Н. Занина и др. (2000), известный единственный пример повышенного содержания урана в древних фосфоритах Индии связан с их позднейшей латеритизацией. В остальных случаях содержание урана в них не превышает 5 г/т, в ряде случаев опускаясь до 1 г/т.

Для фосфоритов мезозоя и кайнозоя практически все авторы указывают содержания в пределах 30–300 г/т. Более низкие значения приводятся для фосфоритов Флориды, Туниса и Сирии, что, возможно, объясняется влиянием выветривания (Занин и др., 2000).

Фосфориты палеозоя характеризуются весьма широким диапазоном содержаний – от весьма низкого до весьма высокого. Наиболее характерным примером палеозойских фосфоритов являются пермские фосфориты формации Фосфория. Содержания урана в них колеблется от 40 до 230 г/т при среднем значении 90 г/т. Получить представление о содержании урана в фосфоритах можно из табл. 4.14.

Таблица 4.14

Содержание урана в фосфоритах различных морфологических типов и возраста (Занин и др., 2000)

Тип фосфорита/породы	Содержание элемента	
	U, г/т	P ₂ O ₅ , %
О. Сахалин, пильская свита, неоген		
Желваковый	17,9	26,83
Желваковый	8,2	15,5
Сенегал, эоцен		
Зернистый	154	37,2
Зернистый	99	38,2
Полпинское месторождение, Восточно-Европейская платформа, верхний мел		
Фосфатизированная древесина	55,8	28,5
Фосфатизированная древесина	100	20,81
Фосфатизированная древесина	66,5	28,83
Желваковый	30,4	27,8
Егорьевское месторождение, Восточно-Европейская платформа, верхняя юра – нижний мел		
Желваковый	29,6	25,75
Желваковый	30,7	25,5
Желваковый	35,2	15,75
Желваковый	29,6	25,75
Формация Фосфория, США, верхняя пермь		
Пластовый (микрозернистый)	123	23,18
Пластовый (микрозернистый)	41,7	13,0
Пластовый (микрозернистый)	194	34,2
Пластовый (микрозернистый)	109	33,8
Кентукки, США, верхний девон – нижний карбон		
Желваковый	20,6	23,41
Желваковый	53,4	23,55
Сибирская платформа, средний ордовик, р. Вихоревка, бассейн р. Ангары		
Ракушечный	11,0	37,2
Ракушечный	17,0	монофосфат
Ракушечный	11,0	38,2
Сибирская платформа, куонамская формация, верхи нижнего кембрия, разрез по р. Молодо		
Желваковый фосфорит	347	26,1
Углеродистый аргиллит (черный сланец)	32,3	0,25
Сибирская платформа, куонамская формация, верхи нижнего кембрия, разрез по р. Качелкуан		
Желваковый фосфорит	56,6	29,0
Углеродистый аргиллит (черный сланец)	9,6	0,41
Бассейн Каратау, Казахстан, нижний кембрий		
Пластовый (микрозернистый)	25,0	16,1
Пластовый (микрозернистый)	22,7	18,6

Тип фосфорита/породы	Содержание элемента	
	U, г/т	P ₂ O ₅ , %
Подолия, Украина, венд		
Конкреционный радиально-лучистый	0,6	24,8
Конкреционный радиально-лучистый	0,9	35,3
Конкреционный радиально-лучистый	4,2	35,08
Конкреционный радиально-лучистый	3,4	33,0
Араваллийский бассейн, Индия, рифей		
Строматолитовый	4,2	33,1
Строматолитовый	3,6	31,7

Приведенные данные касаются в основном морских фосфоритов. Помимо них выделяются так называемые гипергенные фосфориты неморского генезиса.

Анализ содержания урана в гипергенных фосфоритах неморского происхождения показал, что они содержат в себе от 0,5 до 790 г/т урана, в основном 5–100 г/т (Занин и др., 2007). Содержание урана в фосфоритах этого типа не зависит от типа пород, по которым они образовались. Повышенными содержаниями урана (около 200 г/т) характеризуются озерные капролитовые фосфориты. Наибольшее содержание установлено в корковом тонкослоистом фосфорите.

Карбонатные породы. Низкие содержания урана и, в особенности, тория характерны также для известняков и мергелей. Среднее содержание урана в карбонатных породах верхней континентальной земной коры составляет 2,1 г/т, тория – 2,4 г/т (Григорьев, 2003). По другим данным (Адамс, 1959), карбонатные породы содержат в среднем $2,2 \pm 0,1$ урана и $1,7 \pm 0,7$ тория.

В различных районах содержание урана и тория близко к этим цифрам. Так, известняки лопатинской свиты Енисейского кряжа содержат 1,4 г/т U и 0,9 г/т Th (Ножкин, Гавриленко, 1976), а известняки еландинской свиты кембрия Горного Алтая – 0,3 и 1,3 г/т, соответственно (Митропольский, 1979). Турнейские осадки Оренбуржья, представленные светлыми известняками, и реже – доломитами, содержат уран в количестве $0,2 \div 4,0$ г/т при среднем значении 0,65 г/т. Исключение составляют лишь битуминозные известняки платформенных (Сибирская платформа), складчатых (Забайкалье) и других областей, где уран (до $(5 \div 10) \times 10^{-4}$ % и иногда выше) ассоциирует с битумами. В этих породах между ураном и органическим веществом устанавливается прямая корреляционная связь.

По мнению А.А. Смыслова (1974), по сравнению со слабобитуминозными известняками доломиты отличаются повышенной ураноносностью, причина которой пока не ясна. Вывод этот не бесспорен. Во всяком случае, сравнение содержания урана и тория в докембрийских неметаморфизованных известняках и доломитах такую закономерность не подтверждает (табл. 4.15).

Содержание урана и тория в карбонатных породах рифея и венда северной части Енисейского кряжа (Ножкин, Гавриленко, 1976)

Свита	Порода	Содержание элементов, г/т		Th/ U
		U	Th	
Лопатинская	Доломиты светло-серые хемогенные и биохемогенные	0,14	0,07	0,5
	Доломиты битуминозные	1,62	0,72	0,4
	Известняки глинисто-алевритистые	1,69	1,03	0,6
	Доломиты глинисто-алевритистые	1,85	0,74	0,4
	Мергели	0,82	10,2	12,4
Карьерная	Доломиты	0,76	0,6	0,8
Суктальминская	Известков-доломитовые породы	0,77	1,9	2,5
Подъемская	Доломиты глинисто-алевритистые	0,95	1,1	1,2
	Известняки железисто-алевритистые	1,73	5,4	3,1
	Известняки чистые	0,80	0,73	0,9
	Доломиты песчанистые	1,30	1,92	1,5
Немчинская	Доломиты	0,1	<0,2	<2
	Доломиты глинистые	0,8	2,6	3,3

Незначительные количества тория в карбонатных породах полностью связаны с примесью песчано-глинистых обломков. Как правило, известняки чистой линии содержат ничтожную долю тория ($< (0,5-1,0) \times 10^{-4} \%$). По мере увеличения глинистости известняков закономерно растет содержание тория, что установлено на примере известняков: карадокских Казахстана, верхнепротерозойской свиты «карточка» Енисейского кряжа, юрских Предкавказья и др. (Смыслов, 1974).

Бокситы. Бокситы характеризуются высокими содержаниями урана и тория. Согласно оценкам Адамса и Ричардсона, в бокситах содержится 8 г/т урана и 42 г/т тория. По более поздним оценкам В.А. Тенякова, бокситы содержат в среднем 8,4 г/т U и 44 г/т Th.

Установлено, что накопление урана в бокситах зависит от характера исходных пород и форм нахождения в них урана. Высказано предположение, что в бокситах платформенных областей урана больше, чем в складчатых. Тория в бокситах в 2–4 раза больше, чем урана. Содержания тория в

бокситов зависит от содержания Al_2O_3 , урана и радия – от FeO. По данным М.Н. Альтгаузена (1975), на одном из бокситовых месторождений, отличающихся повышенным содержанием урана, установлен настуран в виде корочек на поверхности бокситовых бобовин.

Эвапориты. Наименьшей радиоактивностью среди осадочных отложений отличаются ангидриты и каменная соль, в которых содержание урана и тория практически не превышает $1-10^{-4}$ %. Незначительное повышение их содержания в соленосных отложениях (соляные глины, галопелиты) связано с присутствием глинистого материала.

По оценкам Н.А. Григорьева (2003), среднее содержание урана в эвапоритах составляет 0,68 г/т, тория – 0,7 г/т. Торий-урановое отношение близко к 1.

Согласно устаревшим данным Мура (Moore, 1959), галиты содержат $0,013 \pm 0,005$ г/т урана и $< 0,2$ г/т тория, а ангидритовые породы – $0,37 \pm 0,10$ г/т U и $< 0,2$ г/т Th. А.А. Смыслов оценивает содержание урана в каменной соли значением 0,9 г/т, тория – 1,0 г/т при торий-урановом отношении 1,1, а в ангидритах – 1,3 г/т U, 0,7 г/т Th и $Th/U = 0,5$.

Теоретически можно рассчитать, какое содержание урана и тория было бы в эвапоритах, если бы радиоактивные элементы отложились исключительно за счет испарения морской воды. Среднее содержание урана в морской воде при солености 35 ‰ составляет 3,3 мкг/л, тория – 0,0004 мкг/л. Простые расчеты говорят, что из морской воды можно получить минеральный осадок с содержанием 0,1 г/т U и 11 мкг/т Th и торий-урановым отношением много меньше 1. Из этих расчетов можно сделать один важный вывод, который свидетельствует о том, что в эвапоритах основная часть урана и тория накапливается за счет поступления терригенного материала. Это могут быть взвешенный в толще воды материал и минеральные частицы, приносимые ветром.

4.3.2.3. Каустобиолиты

Более сложно распределены радиоактивные элементы в каустобиолитах (угли, торф, горючие сланцы). Наряду с низким содержанием радиоактивных элементов в углях и торфах часто фиксируются и повышенные концентрации урана и радия. Высокое содержание радиоактивных элементов ($U > (2-4) \times 10^{-4}$ %) в каустобиолитах связано, по мнению многих исследователей, с наложенными процессами инфильтрации подземных и поверхностных вод, из которых уран высаживается органическим веществом при восстановлении шестивалентного урана.

Торф. Большинство современных торфяников отличаются низким содержанием радиоактивных элементов (табл. 4.16).

Среднее содержание урана и тория в торфах и золах торфов юго-восточной части Западно-Сибирской плиты, г/т

Элементы	Низинный торф		Верховой торф		Среднее для региона	
	Сухое вещество	Зола торфа*	Сухое вещество	Зола торфа*	Сухое вещество	Зола торфа*
Th	0,87	6,5	0,45	14,0	0,61 ± 0,1	8,5
U	0,46	3,4	0,31	9,7	0,37 ± 0,08	4,2
Th/U	1,9	1,9	1,5	1,5	1,7	1,7
A ^d , %	13,4	100	3,2	100	7,3 ± 0,9	100

Примечание: * – пересчитано на золу. Содержание элементов дано в г/т, A^d – зольность, %.

Причина этого заключается в особенностях их формирования. Болотообразовательные процессы наиболее характерны для областей гумидного климата с большим количеством осадков. Это обуславливает низкие концентрации урана в водах. Характерно два основных пути накопления радиоактивных элементов в торфах: кластогенный, связанный с поступлением элементов в составе обломочного материала, и сорбционный, обусловленный накоплением урана из водных растворов. Кластогенный механизм не способен обеспечить сколько-нибудь существенное накопление радиоактивных элементов в торфяниках. Устойчивые к выветриванию уран и торийсодержащие минералы не накапливаются в застойных фациях болот. Следовательно, условия торфронакопления не благоприятны для кластогенного концентрирования урана и тория.

Поскольку содержание урана и тория в водах гумидных областей низко, накопление сорбционного урана возможно лишь на участках торфяников вблизи области сноса, в составе которой имеются обогащенные ураном горные породы (граниты, рудные месторождения, ураноносные гидротермально измененные породы). На Западно-Сибирской плите ураноносные торфяники установлены в лесостепной зоне и приурочены к выходам гранитов бурлакского, приобского и др. комплексов, зонам гидротермально измененных пород и вулканогенно-осадочным отложениям печеркинской и буготагской свит (Росляков и др., 2004).

В областях, испытавших недавние поднятия, где свежие коренные породы выведены над базисом эрозии и подвергаются выщелачиванию, возникают благоприятные предпосылки для формирования экзогенной аккумуляции в осадочных бассейнах, сопряженных с поднятиями. Наиболее высокие содержания урана отмечаются в торфяниках межгорных депрессий молодых орогенных областей. На Русской платформе ураноносные торфяники располагаются исключительно по периферии поднятий – сводов и валов, обусловленных положительными неотектоническими движениями с градиентами 100–300 м (Коченов, Расулова, 1978). С другой стороны, на

обширных равнинных площадях Русской платформы, а также Западной Сибири, не осложненных тектоническими дислокациями, проявленными в рельефе в виде возвышенностей, аномальные концентрации урана в торфяниках не известны. Распределение оруденения в пределах самих торфяных массивов контролируется геоморфологическими особенностями области питания, отражающими характер неотектонического развития района. Ураноносные торфяники относятся исключительно к низинному типу (наиболее требовательному к условиям водно-минерального питания) и располагаются на нижних (I и II) надпойменных террасах. Максимальные концентрации урана тяготеют к высокому коренному борту долины, со стороны которого осуществлялось водно-минеральное питание (рис. 4.11), а форма рудных тел определяется наиболее интенсивными потоками грунтовых вод.

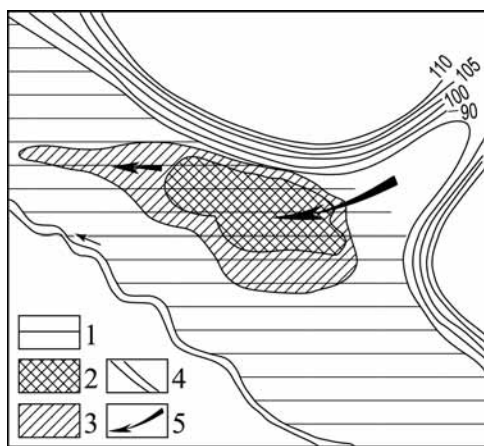


Рис. 4.11. Схема размещения уранового оруденения в торфяном массиве (по А.В. Коченову):

1 – торф; 2 – богатое оруденение; 3 – ореол рассеяния; 4 – изогипсы рельефа; 5 – направления основных потоков внутризалежных грунтовых вод

Направление внутризалежных потоков в ряде случаев, по-видимому, соответствует погребенным руслам рек, выполненным водопроницаемыми песками. Урановое оруденение не встречается на участках торфяной залежи, примыкающих к низкому пологому склону долины, где отсутствуют направленные потоки грунтовых вод. Можно предполагать, что на мобилизацию урана при прочих равных условиях должны влиять также прочность связи урана с материнской породой и их состав. Однако имеющиеся факты не подтверждают существенной роли этого фактора. В области питания ураноносных торфяников в разных районах отмечены самые разнообразные породы – гранитоиды, кислые эффузивы, песчано-глинистые красноцветные отложения, черные метаморфизованные сланцы и др. Очевидно, при циркуляции кислородных вод значительная часть урана может быть выщелочена практически из любых пород. Решающую роль играет валовое содержание урана в материнских породах области сноса.

Роль этого фактора возрастает от аридных районов к гумидным. В северных гумидных зонах с большим количеством атмосферных осадков и низкой минерализацией поверхностных вод накопление урана в торфяниках возможно лишь в том случае, когда в области питания развиты породы с высокой концентрацией урана. Так, в пределах Фено-Скандинавского щита при большой площади заболоченных участков концентрация урана отмечена лишь в единичных торфяниках, вблизи которых развиты ураноносные скарны или черные графитизированные сланцы. На Западно-Сибирской плите аномалии урана в торфах установлены лишь в пределах участков, примыкающих к выходам ураноносных гранитов. В то же время в южных аридных зонах, характеризующихся высокой фоновой концентрацией урана в водах, конкретный источник не играет роли (Коченов, Расулова, 1978).

Уголь. Наиболее подробно вопросы геохимии урана и тория в углях рассмотрены в многочисленных обобщениях Я.Э. Юдовича. Им, совместно с М.П. Кетрис, дана и наиболее корректная оценка кларков этих элементов (табл. 4.17).

Таблица 4.17

*Среднее содержание урана и тория в углях и золах углей
(по Я.Ю. Юдовичу и М.П. Кетрис, 2006)*

Элементы	Каменный уголь		Бурый уголь		Среднее для углей	
	Сухое вещество	Зола угля	Сухое вещество	Зола угля	Сухое вещество	Зола угля
Th	3,2 ± 0,1	23 ± 1	3,3 ± 0,2	19 ± 1	3,3	21
U	1,9 ± 0,1	15 ± 1	2,9 ± 0,3	16 ± 2	2,4	16
Th/U	1,7	1,5	1,1	1,2	1,4	1,3

Наиболее детально региональные закономерности накопления и распределения урана и тория в углях и торфах изучены в Сибири (Арбузов, 2004). Содержание урана в углях Сибири (табл. 4.18) изменяется от 1,0 г/т (Горловский бассейн, Пыжинское месторождение) до 27 г/т (Убрусское месторождение). Среднее содержание U в углях региона составляет 1,5 г/т. Эта цифра ниже оценки угольного кларка урана, полученной Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис, и соответствует среднему геометрическому содержанию U в бурых углях мира. Близость регионального кларка урана к средним данным для бурых углей мира хорошо согласуется с наибольшей весовой долей бурых углей Западно-Сибирского бассейна в общем балансе ресурсов угля региона.

Средние содержания Th в углях изменяются от 0,88 г/т в углях Пыжинского месторождения до 4,2 г/т в углях Курайского месторождения, при средней величине 2,4 г/т. Рассчитанный региональный кларк тория для Сибири ниже угольного кларка, но выше геометрического среднего для бурых углей мира (по В. Боушке). Характерно типичное для углей пониженное торий-урановое отношение, обусловленное селективным накоплением урана органическим веществом угля.

Исследования показали, что угли разного возраста отличаются по радиогеохимическим характеристикам (табл. 4.18).

Таблица 4.18

Содержание U и Th в углях и золах углей Сибири

Угольный бассейн, месторождение	Ресурсы угля, млрд т	Число проб	A ^d , %	Содержание элементов, г/т				Th/U
				Уголь		Зола угля**		
				U	Th	U	Th	
Девонская эпоха угленакопления								
Барзасское	0,06	14	32,5	3,2	3,9	9,8	12,0	1,2
Убрусское	0,012	6	49,2	27,2	3,1	55,3	6,3	0,1
среднее	0,072	20	35,3	7,2	3,8	20,4	10,8	0,5
Карбон-пермская эпоха угленакопления								
Горловский	6,84	24	7,0	1,0	1,9	14,3	27,1	1,9
Кузнецкий	500,7	1240	13,5	2,4	3,3	17,8	24,4	1,2
Минусинский	26,7	381	17,6	3,0	3,1	17,0	17,6	1,0
Тунгусский	1481,5	35	12,0	3,3	3,7	27,5	30,8	1,1
Курайское	0,0005	12	25,2	1,1	4,2	4,4	16,7	3,8
среднее	2015,7	1675	12,4	3,0	3,7	24,2	29,8	1,2
Мезозойская эпоха угленакопления								
Пыжинское	0,242	6	6,5	0,95	0,88	14,6	13,5	0,9
Канско-Ачинский	446	471	9,8	3,2	0,97	32,7	9,9	0,3
Иркутский	25,7	10	8,5	1,9	2,8	22,3	32,9	1,5
Улугхемский	19,4	44	9,5	1,2	1,2	12,6	12,6	1,0
Западно-Сибирский	17807	49	10,5	1,2	2,3	11,4	21,9	1,9
Тунгусский	1,042	30	12,6	2,1	0,8	16,7	6,3	0,4
Кузнецкий	23,7	3	17,3	2,1	2,2	12,1	12,7	1,0
Среднее для АССО	515,04	564	10,1	3,0	1,1	29,7	10,9	0,4
среднее	18323	613	10,5	1,2	2,3	11,4	21,9	1,9
Кайнозойская эпоха угленакопления								
Западно-Сибирский	957	60	30,7	4,6	3,5	15,0	11,4	0,76
Талду-Дюргунское	0,048	29	19,8	1,7	1,1	8,6	5,6	0,65
среднее	957,05	89	30,7	4,6	3,5	15,0	11,4	0,76
Кайнозойская эпоха торфонакопления								
Торф погребенный	н.д.	46	60,2	4,3	7,1	7,1	11,8	1,7
Торф современный	113,7	1200	8,7	2,0	0,8	23,0	9,3	0,4
Все эпохи торфоугленакопления								
Среднее для региона	21595	3594	11,5	1,5	2,4	13,0	20,9	1,6
Угольный кларк*				2,0	3,5		20	1,8

Примечание: * – по [16, 17]; ** – получено путем пересчета содержания в угле на золу; н.д. – нет данных. Анализы выполнены в НИИ ЯФ ТПУ методом нейтронно-активационного анализа (аналитик А.Ф. Судыко) и методом запаздывающих нейтронов (аналитик В.М. Левицкий).

Девонская эпоха угленакопления

Девонская эпоха незначительна по масштабам угленакопления. В Сибирском регионе она представлена Барзасским месторождением липтобиолитовых углей в северо-восточной части Кузнецкой котловины и месторождением г. Убрус на северо-востоке Южно-Минусинской впадины. Характерной особенностью этого этапа углеобразования является высокое содержание в углях радиоактивных элементов. Причем если содержание тория незначительно превышает угольный кларк и может быть обусловлено высокой зольностью углей, то содержание урана значительно выше кларка. Близкое содержание тория в углях обоих месторождений может быть связано с однотипной областью питания районов девонского торфонакопления. Оба месторождения находятся в полях развития девонского вулканизма. При этом барзасские пласты липтобиолитов залегают непосредственно на вулканогенных отложениях нижнего девона. Угли г. Убрус залегают среди песчано-алевролитовых отложений в непосредственной близости от обрамления, представленного вулканитами быскарской серии пестрого состава. Залегание барзасситов среди глинистых продуктов гидролиза вулканических туфов позволяет предполагать сингенетический характер накопления в них урана и тория. Глинистые углевмещающие толщи, многочисленные внутрипластовые глинистые прослои ограничивали дополнительное поступление радиоактивных элементов в угольный пласт в диагенезе и катагенезе. Угли г. Убрус, залегающие среди проницаемых песчано-алевролитовых толщ, характеризуются аномально повышенным содержанием урана и более низким торий-урановым отношением, чем угли Барзасского месторождения. Вероятно, более проницаемая углевмещающая толща обусловила возможность длительного аквагенного поступления урана в угольный пласт.

Пересчет содержания элементов в углях месторождений на одинаковую зольность показывает, что барзасский уголь вдвое богаче торием, чем убрусский, но существенно беднее ураном. Такой же вывод следует и из сравнения средних данных для золы угля. Эти факты хорошо согласуются с особенностями геологического положения угольных месторождений.

Карбон-пермская эпоха угленакопления

Карбон-пермская эпоха угленакопления проявлена в Сибири почти повсеместно. Угленосные отложения этого возраста прослежены от Курайского хребта в Горном Алтае на юге до Таймыра на севере и от Горловского бассейна на западе до Тунгусского бассейна на востоке. Отмечается наличие верхнепалеозойских углей и в фундаменте Западно-Сибирской плиты. Отличительная особенность позднепалеозойского угленакопления – широкое распространение в углях и углевмещающих породах продуктов вулканической деятельности, представленных измененными пепловыми туфами-тонштейнами и рассеянным пирокластическим материалом. В редких случаях следы пеплопадов фиксируются в виде мощных пластов бентонитовых глин. Пепловый материал обусловил несколько повышенный радиогеохи-

мический фон обогащенных им угольных пластов. Детальное исследование роли пирокластики в накоплении радиоактивных элементов выполнено в Минусинском бассейне. Среднее содержание урана и тория здесь, оцененное как средневзвешенное по мощности угольных пластов и угленосности составляет 3,0 и 3,1 г/т, соответственно. Оценка же фоновых концентраций за вычетом вулканогенной составляющей дает величину около 1 г/т как для урана, так и для тория. Особенно отчетливо роль пеплопадов сказывается на геохимическом фоне тория. Этим, вероятно, объясняется относительно выдержанное его содержание в позднепалеозойских углях на всей территории Сибири, несмотря на большое разнообразие состава областей питания угольных бассейнов и месторождений. Пепловый материал доминирует в балансе тория в углях этой эпохи угленакопления. Детальное опробование угольных пластов свидетельствует, что во многих случаях роль терригенно-аквагенного накопления радиоэлементов в углях существенно уступает роли пеплопадов. Анализ зарубежных материалов позволяет заключить, что большое влияние вулканогенного вещества на формирование радиогеохимического фона позднепалеозойских углей является планетарной особенностью.

Мезозойская эпоха угленакопления

Мезозойская эпоха угленакопления по масштабам проявления и ресурсам углей в регионе превосходит позднепалеозойскую. Наибольшие ресурсы углей этого возраста сосредоточены в чехле Западно-Сибирской плиты. Мезозойские угли этого возраста, сохранившиеся от размыва, распространены в Алтае-Саянской складчатой области (АССО), на границе АССО с Сибирской платформой и Западно-Сибирской плитой.

Радиогеохимическая характеристика мезозойских углей определяется, главным образом, особенностями состава областей питания районов угленакопления и ландшафтно-климатическими условиями формирования древних торфяников. Вулканизм, возможно имевший место в это время, не играл такой существенной роли в накоплении урана и тория в мезозойских углях Сибири, как в углях палеозоя.

Для мезозойских углей характерно существенно более низкое содержание тория, чем для углей карбон-пермского возраста. Относительно повышены содержания тория в юрских углях Иркутского, Кузнецкого и Западно-Сибирского бассейнов, но даже они в 1,5 раза ниже средних данных для палеозойских углей.

Уровни накопления урана более разнообразны. Его содержание изменяется от 0,95 г/т в Пыжинском месторождении до 3,2 г/т в Канско-Ачинском бассейне. Необходимо отметить, что в пределах Канско-Ачинского бассейна уран распределен неравномерно. В углях восточной (Канской) части бассейна его содержание не превышает угольного кларка (2 г/т), тогда как в западной (Ачинской) части в среднем составляет 4,9 г/т.

Повышенные, а в ряде случаев и аномально высокое содержание урана в мезозойских углях имеют, как правило, эпигенетическую природу. Обыч-

но они приурочены к выходам пластов под наносы, к участкам размыва угольных пластов или к участкам грунтового окисления. В редких случаях в пластах устанавливаются сингенетичные урановые аномалии. Участки радиоактивных углей известны в месторождениях Иркутского и Канско-Ачинского бассейнов.

В единичных разрезах в угольных пластах установлены маломощные горизонты высокозольных углей и углистых пород с аномально высоким содержанием литофильных редких металлов, характеризующиеся также повышенными концентрациями радиоактивных элементов. Предполагается возможная роль пирокластики в их образовании.

Для Западно-Сибирского бассейна характерно наличие крайне низкозольных углей ($A^d < 2\%$). Зола этих углей отличаются высокими концентрациями Th и U и повышенным содержанием литофильных редких металлов (РЗЭ, Zr, Hf, Ta и др.) и золота. Очевидна сорбционная природа накопления металлов в этих углях. Аномально низкая зольность углей позволяет предполагать их образование из верхового торфа, формирующегося в сильно кислой среде.

Остается неясным источник поступления высоких содержаний тория в угли Иркутского и Западно-Сибирского бассейнов. Важная особенность этих бассейнов – это наличие в обрамлении в области сноса терригенного материала высокордиоактивных редкометалльных гранитоидов. Эти гранитоиды могут рассматриваться в качестве источника повышенного содержания радиоэлементов в углях. Подтверждением данного предположения служит установленный факт широкого распространения в составе конгломератов угленосной тюменской свиты Западно-Сибирского бассейна гальки редкометалльных гранитоидов обского комплекса.

Кайнозойская эпоха угленакопления

Кайнозойская эпоха угленакопления проявлена в Сибири достаточно широко. Обширный бассейн палеогенового угленакопления сформировался на территории Западно-Сибирской плиты. Угли палеогенового возраста распространены в Горном Алтае, известны в Кузбассе, возможно, имеют место и в Тунгусской синеклизе.

Угли этой эпохи отличаются низким качеством, высокой зольностью и повышенным содержанием радиоактивных элементов.

Основной радиогеохимической особенностью кайнозойских углей является низкое торий-урановое отношение. Содержание урана и тория в изученных месторождениях изменяется в широких пределах. Талду-Дюргунское месторождение Горного Алтая, расположенное среди базит-гипербазитовых интрузивно-вулканогенных образований, бедно радиоэлементами. Палеогеновые угли Западно-Сибирского бассейна отличаются повышенными уровнями накопления урана и тория.

Изучение содержания урана и тория в золе угля показывает, что повышенное содержание радиоэлементов в угле обусловлено его высокой золь-

ностью. В пересчете на среднюю зольность для региона, угли этой эпохи значительно беднее торием, чем угли мезозойской эпохи угленакопления, а по содержанию урана сопоставимы с ними.

Вместе с тем, низкое торий-урановое отношение указывает на урановую геохимическую специализацию этой эпохи угленакопления. Она подтверждается и пониженным торий-урановым отношением в современных торфах. Повсеместное образование в палеогене в обрамлении Западно-Сибирского бассейна кор выветривания обеспечило привнос и концентрирование в области седиментации урана. С этим связано образование в палеогеновых углях значительных урановых аномалий, достигающих в отдельных случаях 300 г/т. С кайнозойской эпохой связано обогащение ураном углей юрского и даже позднепалеозойского возраста. Особенно ярко эти процессы проявились в западной части Канско-Ачинского угольного бассейна (Итатское, Назаровское, Козульское месторождения). Наложенный характер урановых аномалий устанавливается по их положению в угольном пласте, а нередко и по нарушению радиоактивного равновесия.

Исследования показали, что разные эпохи угленакопления в Сибири отличаются по содержанию радиоактивных элементов в углях. При этом для урана и тория установлены противоположные тенденции. Среднее содержание тория в золах углей и в углях в пересчете на среднюю зольность для региона снижается от более древних к молодым углям и к современным торфам. Такая закономерность установлена как в целом для региона, так и для отдельных бассейнов, в которых известны угли разного возраста: Западно-Сибирского, Кузнецкого, Тунгусского.

Иная тенденция характерна для урана. Отмечено возрастание его содержания в золе угля от мезозойских углей к палеогеновым и к современным торфам. Нарушается эта закономерность лишь для углей палеозойского возраста, обогащенных ураном. Однако если исключить влияние пирокластики для карбон-пермских углей и наложенных процессов для девонских углей Убрусского месторождения, то тенденция закономерного уменьшения содержания сингенетичного урана в золе угля с возрастом распространяется на все угли региона. Так как в преобладающем большинстве более древние угли в регионе являются и более зрелыми, можно сделать предположение о связи выявленной тенденции с метаморфизмом. Известно, что в процессе угольного метаморфизма происходит вынос из угольных пластов Ca, Mg, Na, Ba, Sr, Ge и др. элементов. Вероятно, то же происходит и с ураном. В отличие от урана, торий, как элемент слабо мигрирующий в гипергенных условиях, в кислой среде при pH 4–6,5 в диагенезе и катагенезе из угольного пласта не выносятся. Следовательно, при выносе из пласта основных золообразующих элементов, его относительное содержание в золе угля увеличивается.

Как полагает Я.Э. Юдович (2007), угли под морскими кровлями могут оказаться более ураноносными, чем угли пресноводных обстановок. Связано это с более высоким содержанием урана в морской воде. Примером могут служить два пласта карбоновых углей в Южном Уэльсе: низкосернистый

пласт на Bute, перекрытый пресноводными алевролитами, и нижележащий высокосернистый пласт Aman Rider, перекрытый морскими отложениями. Первый содержит в среднем 5,6 г/т U, тогда как второй – 24,2 г/т, причем в прикровельной пачке содержание урана доходит до 74,5 г/т.

Нефть

Нефть крайне бедна ураном и торием. По средней оценке М.Я. Шпирта (2007), в ее золе содержится 20 г/т урана и 1,1 г/т тория. С учетом зольности нефти, не превышающей 0,1 %, эти содержания в пересчете на сырую нефть составят 0,02 г/т U и 0,0011 г/т Th. Очевидно, что ее радиоактивность имеет исключительно урановую природу.

4.3.3. Содержание урана и тория в современных осадках

4.3.3.1. Радиоактивные элементы в отложениях морей и океанов

В морские осадки радиоактивные элементы поступают различными путями. Главными их источниками является речной сток и морская абразия. Определенный вклад вносит аэрогенное пылеаэрозольное поступление материала, извержения вулканов и излияния гидротермальных растворов в рифтовых зонах. Еще меньше доля космогенного вещества.

Основная доля радионуклидов, поступающих как в растворенном виде, так и в составе обломочного вещества, отлагается в пределах шельфа (табл. 4.19).

Таблица 4.19

Концентрация урана в океанических осадках и скорость их накопления (по Г.Н. Батурину, 1975)

Тип осадков	U, г/т	Скорость накопления осадка, 10 ⁻³ г/(см ² × год)
Шельфовые	3,0 ± 1,0	20
Гемипелагические синие глины	2,5 ± 1,0	1,6
Пелагические:		
глобигериновые илы	1,0 ± 0,5	–
красные глины	1,8 ± 0,5	0,6
радиоляриевые илы	1,0 ± 1,0	0,8

В морских и океанических осадках уран распределяется неравномерно. Пределы его концентраций в поверхностном слое составляют 0,1÷60 г/т. В морях относительно повышенные концентрации урана тяготеют к впадинам, в океанах – к шельфовой зоне и континентальному склону (рис. 4.12).

Некоторое представление о содержании ²³⁸U, ²³²Th и ²³⁰Th (иония) в морской воде и донных осадках дает табл. 4.20.

Радионуклиды в морской воде и донных осадках (по Р. Хорну)

Радио- нуклид	$T_{1/2}$, лет	Среднее содержание в морской воде, г/л	Пределы содержаний в поверхностном слое осадков, г/т	Среднее содержание в поверхностном слое осадков, г/т
^{238}U	$4,5 \times 10^9$	$3,0 \times 10^{-6}$	0,4–80	1,0
^{232}Th	$1,4 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{-8}$	1–16	5,0
^{230}Th	$7,7 \times 10^4$	$3,0 \times 10^{-13}$	0,3–20	2×10^{-4}

Наряду с породами, имеющими нормальное содержание радиоактивных элементов, установлены донные отложения с повышенной радиоактивностью. Концентрирование урана и тория в прибрежных осадках происходит механическим путем с образованием прибрежно-морских россыпей (монацитовых, циркон-ильменитовых и др.). Других фактов существенного концентрирования тория в морских осадках не установлено.

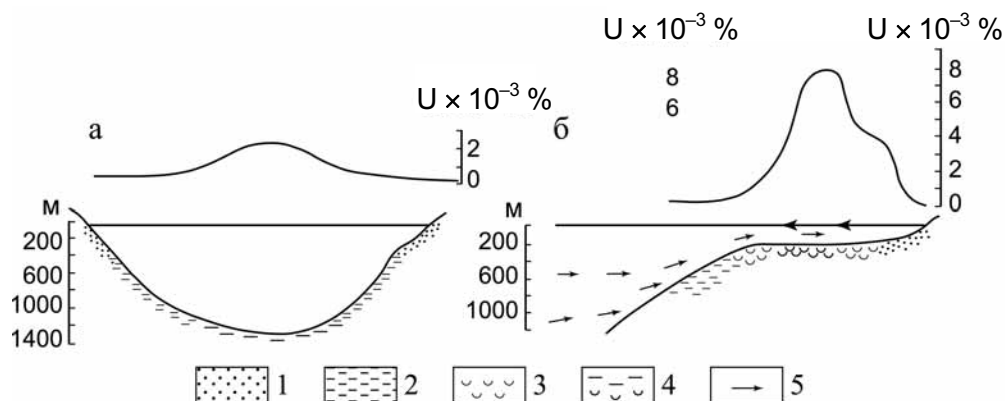


Рис. 4.12. Схема распределения урана в современных морских осадках: а — внутренний бассейн; б — открытый шельф, зона восходящих вод (по В.А. Коченову и С.Д. Расуловой, 1978).

1 — прибрежные осадки; 2 — глинистые илы; 3 — органогенные илы; 4 — осадки, обогащенные органическим веществом; 5 — направление течений

Уран, поступающий в океан в растворенном состоянии, частично фиксируется в шельфовой зоне, сорбируясь органическим веществом, гидроксидами железа и марганца, фосфатами и др. Другая часть урана поступает в океан, компенсируя потери, связанные с выведением его в осадки и подерживая постоянство концентрации урана в океанической воде.

Высокое содержание урана, до 10–20 г/т, зафиксировано, в частности, в верхних горизонтах осадков из зараженных сероводородом зон Черного и Балтийского морей (рис. 4.13).

Обогащение илистых осадков этой части бассейнов связано с восстановлением урана, находящегося в водах в виде карбонатного комплекса уранил-иона до четырехвалентного состояния. Это происходит в придонной зоне, где резко изменяется окислительно-восстановительный потенциал.

Возможно, что часть урана сорбируется органическим веществом, о чем свидетельствует корреляционная связь между ними (рис. 4.14).

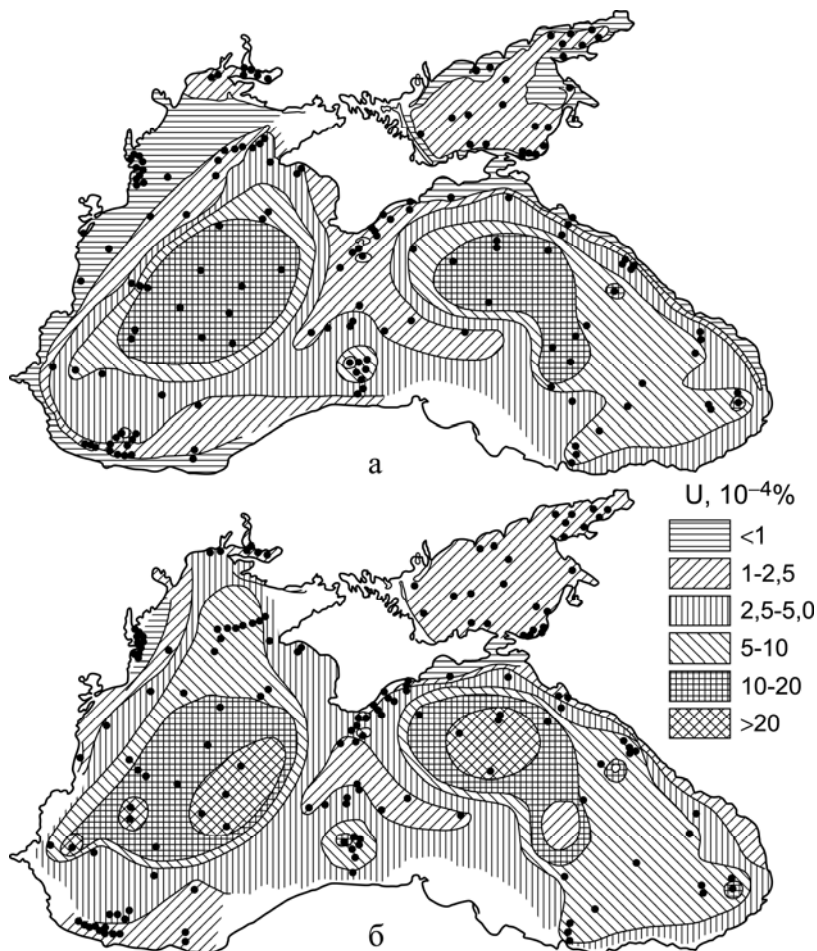


Рис. 4.13. Распределение урана в осадках: а – Черного и Азовского морей; б – то же, в пересчете на бескарбонатное вещество (по Г.Н. Батурину, 1975)

Ураноносные океанические осадки, содержащие уран до $n \times 10^{-3} \div n \times 10^{-2} \%$, встречены также у побережий материков в зонах подъема вод (Смыслов, 1974). В этих зонах ураном обогащены практически все разновидности пород (терригенные пески и алевролиты, илистые отложения, ракушечники и др.), расположенные у границы распространения диатомовых илов. Последние отличаются наиболее высокими содержаниями урана, до 30÷60 г/т (рис. 4.12). Характерной особенностью диатомовых илов является их обогащенность аморфным кремнеземом (50–67%), органическим веществом (10–14%) и фосфором (1,5–3, иногда до 15–20%).

Фосфор присутствует в диатомовых илах в виде равномерно рассеянной разности, органофосфатного детрита (кости и чешуя рыб) и диагенетических фосфатных зерен и стяжений. Обогащение осадков органо-

фосфатным детритом связано с массовыми заморами фауны в результате сероводородного заражения. Биогенный фосфатный материал содержит от 4 до 700 г/т уран. При этом в слабофоссилизированных остатках много органического вещества (4–7 %). По мере уплотнения и фоссилизации содержание органики снижается до 0,5–1 %, а содержание урана резко возрастает (до 0,01 %). Лишь в отдельных разновидностях грубозернистых осадков значительная часть урана связана с фосфатом кальция. В остальных случаях подавляющая часть урана в том или ином виде приурочена к органическому веществу, так же как и в районах глубоководного сероводородного заражения (Смыслов, 1974).

Другим путем фиксации урана в морских осадках является его связывание в железомарганцевых образованиях на дне океана. В металлоносных осадках, связанных с подводным вулканизмом, обнаружены слабоповышенные концентрации урана и тория. Большую роль в накоплении урана играет смена окислительно-восстановительных условий. Послойно анализируя колонку осадков Тихого океана, Э. Бонатти с коллегами показали, что Mn, Co, Ni, P, La накапливаются в верхнем окисленном слое осадков (pH = 7,7; Eh = 30 mV), а U, V, Cr – на глубине 1 м в нижнем восстановительном горизонте (pH = 7,8; Eh = –410 mV) (Батурин, 1975). В подводных гидротермах изначально присутствует двухвалентное железо, окисление которого приводит к восстановлению урана и его соосаждению с гидроокислами Fe³⁺. По оценкам А.В. Савенко (1995), соосаждение урана с гидроокислами железа составляет 6–15 % от его массы, поступающей с речным стоком.

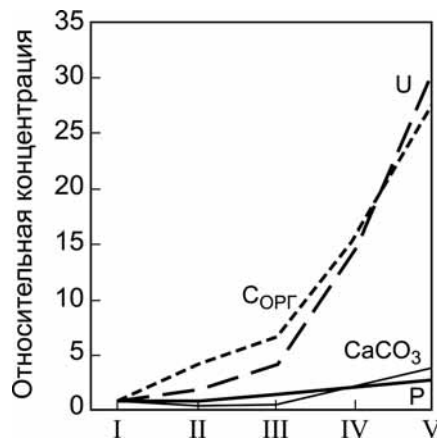


Рис. 4.14. Относительная концентрация урана, фосфора, $C_{ОРГ}$ (в пересчете на бескарбонатное вещество) и $CaCO_3$ в основных типах осадков Черного моря (по Г.Н. Батурину).

I – пески; II – алевриты; III – глинистые илы; IV – глинисто-известковистые илы; V – известково-глинистые илы

В вертикальном профиле современных океанических осадков распределение радиоактивных элементов (U и Th) достаточно выдержано (табл. 4.21).

Радионуклиды в донных осадках океанов (по Г.Н. Батурину, 1975)*

Горизонт, см	U, г/т	Th, г/т	Th/U
Красная глина. Северная Атлантика, глубина 5190 м			
0–6	2,84	29,0	10,2
30–35	2,69	17,0	6,3
75–80	3,10	22,4	7,2
92–97	2,65	19,2	7,2
147–150	2,76	21,4	7,8
210–215	2,83	20,1	7,1
250–255	2,76	19	6,9
330–333	2,68	20,7	7,7
390–395	2,83	19,5	6,9
470–475	3,82	20,5	5,4
550–555	2,77	21,2	7,7
720–725	3,09	21,8	7,1
880–885	3,07	20,5	6,7
1005–1010	2,97	18,5	6,2
1112–1117	3,05	18,1	5,9
Среднее	2,9	20,6	7,1
Красная глина. Южная часть Тихого океана, глубина 5528 м			
0–5	2,3	14,6	6,3
30–35	3,3	13,4	4,1
50–55	3,0	14,6	4,9
70–75	3,4	15,0	4,4
100–105	3,0	14,3	4,8
150–155	3,3	14,9	4,5
400–405	3,1	11,1	3,6
Среднее	3,1	14,0	4,6
Терригенные осадки грубозернистые. Арктика, глубина 3437 м			
0–2	2,6	9,8	3,8
3–5	2,9	10,7	3,7
6–8	2,2	8,4	3,8
10–13	2,6	10,9	4,2
15–17	2,4	8,7	3,6
18–20	2,8	11,8	4,2
22–24	2,3	10,3	4,5
27–29	2,3	10,6	4,6
46–48	2,3	10,6	4,6
52–54	2,6	10,4	4,0
61–63	2,1	8,4	4,0
Среднее	2,5	10,1	4,1

Примечание: * – содержание урана и тория дано в пересчете на осадок, освобожденный от карбонатов и хлоридов.

Горизонт, см	U, г/т	Th, г/т	Th/U
Фораминиферный ил. Экватор, Атлантика, глубина 4675 м			
0–5	2,09	12,3	5,9
50–57	2,79	17,1	6,1
160–166	2,88	15,4	5,3
194–200	7,2	12,4	1,7
350–356	2,92	11,3	3,9
662–670	3,04	11,8	3,9
952–960	2,97	19,8	6,7
Среднее	3,4	14,3	4,8

Анализ данных таблицы показывает, что в целом для глубоководных океанических осадков характерны незначительные различия содержания в них урана. Содержание тория при этом изменяется более значительно. При этом в глубоководных осадках повышено торий-урановое отношение. Повышенное торий-урановое отношение можно объяснить большей подвижностью урана, по сравнению с торием, в морской воде и, следовательно, его избирательным выщелачиванием из взвесей. На это указывает факт весьма низкого отношения элементов в океанической воде. Несколько повышенное содержание радиоактивных элементов в донных осадках может быть обусловлено двумя процессами: избирательным выщелачиванием из взвешенных частиц породообразующих элементов и соосаждением урана и тория в осадки с глинистыми минералами, железомарганцевыми конкрециями и др. Роль первого фактора, по-видимому, более значительна. Th^{4+} , слабо мигрируя в водных растворах, неохотно переходит в растворенное состояние, поэтому происходит его относительное концентрирование в донных осадках при выщелачивании легкорастворимых элементов.

Н.А. Титаева (2005) отметила преобладание изотопа ^{234}U над ^{238}U в морской воде. Избыток дочернего изотопа над материнским объясняется его выщелачиванием из силикатных пород без их растворения. В осадках отношение изотопов, наоборот, понижено, что подтверждает процесс выщелачивания.

Th в донных осадках океанов распределен относительно равномерно. Во всяком случае, исследование Индийского океана показало, что заметного уменьшения его содержания в донных осадках по мере удаления от континентов не установлено. Предполагают, что в данном случае ^{232}Th приурочен к наиболее тонкодисперсной части терригенного материала и поэтому разносится относительно равномерно по всей акватории. Как видно из таблицы (табл. 4.22), содержание тория в морской воде невелико, а радиоактивных предшественников у него нет. Отсюда можно заключить, что основная доля ^{232}Th поступает в донные морские осадки в составе терригенного материала.

Содержание изотопов тория в водах, взвесьях и донных осадках океана
(по К.В. Легину)

Объект исследования	^{232}Th	^{230}Th (Jo)
Вода открытого океана, г/л	$(1,0-7,9) \times 10^{-9}$	$(2,6-20,3) \times 10^{-13}$
Взвеси, г/т	0,1–6,0	$(0,3-4,4) \times 10^{-5}$
Поверхностный слой донных осадков, г/т	1,2–36,8	$(2,9-162,0) \times 10^{-5}$

Согласно мнению В.А. Филонова (1995), для ^{230}Th (Jo) существуют два принципиально различных пути поступления в морские донные осадки. Различают ионий «терригенный» и «аутигенный». Первый из них попадает в осадок в составе терригенного материала, в котором он образуется в результате распада ^{238}U . Доля терригенного иония в валовом содержании его в донном осадке уменьшается по мере удаления от источников сноса и возрастает доля аутигенного иония. Аутигенный ионий образуется в толще морской воды в результате радиоактивного распада ядер урана (^{234}U), растворенного в воде, а затем сорбируется на различных взвесьях. Подавляющая доля иония глубоководных осадков открытых частей океана имеет аутигенное происхождение.

По данным В.М. Купцова (1994) для Карского моря, ^{234}Th из растворимой формы быстро, в среднем за 12 дней, переходят во взвесь, а та примерно за такой же срок попадает в донные отложения.

Таким образом, в морских и океанических осадках уран распределен неравномерно, пределы его содержаний в поверхностном слое составляют 0,1–60 г/т. Торий распределен более равномерно. Существенные его концентрации связаны только с прибрежной зоной, где он накапливается в прибрежно-морских россыпях. В остальных случаях его содержание сопоставимо с кларком для земной коры. Некоторое исключение составляют глубоководные красные глины открытой части океанических впадин, в которых фиксируются содержания тория до 10–15 г/т.

В морях относительно повышенные концентрации урана тяготеют к впадинам, в океане – к шельфовой зоне и континентальному склону. Концентрация гидрогенного урана в осадках контролируется, в первую очередь, распределением в них органического вещества, которое извлекает уран из придонных вод благодаря своим свойствам сорбента, восстановителя и комплексообразователя. В океанах и, в меньшей степени, открытых морях уран частично связан также с железом, марганцем и фосфором.

Распределение и концентрация урана в морских осадках обусловлены несколькими факторами. Биологическая продуктивность бассейнов создает предпосылки для накопления органического вещества в осадках, но для реализации этой предпосылки необходимым условием является минимум терригенной седиментации, возможной лишь при отсутствии активных тектонических движений (Батурин, 1975). Рельеф дна и система течений игра-

ют при этом вспомогательную роль. Гидрохимический режим водоемов влияет на интенсивность перехода урана из вод в осадки. В сероводородных бассейнах уран извлекается в осадки быстрее, чем в аэрируемых. Накоплению урана в осадках способствует повышенное его содержание в водах, низкие темпы седиментации, обновление придонных вод.

Основная масса урана и органического вещества, как и основная масса терригенного материала, осаждается в периферических зонах морей и океанов, в пределах шельфов и континентальных склонов. По этой причине в конечных бассейнах стока происходит преимущественно регенерация фоновых концентраций урана, характерных для пород площадей водосбора и земной коры в целом. Среднее его содержание в морских и океанических осадках составляет примерно 3 г/т. Это показывает, что в современных условиях основным источником урана в Мировом океане является терригенный сток.

Различия в геологическом строении и ураноносности площадей водосбора морских бассейнов не оказывают на распределение урана видимого влияния. Связующим звеном между составами пород суши и морских осадков является состав взвешенных и растворенных веществ речного стока, контролируемый, в свою очередь, климатической и тектонической зональностью выветривания. При этом различия в концентрации и соотношении взвешенного и растворенного урана разных рек нивелируется при поступлении осадочного материала в конечные бассейны стока.

4.3.3.2. Радиоактивные элементы в донных отложениях континентальных водоемов и водотоков

Содержания урана и тория в донных отложениях континентальных водоемов и водотоков изучено недостаточно. В последние годы этому вопросу стали уделять все большее внимание в связи с решением вопросов экологии. Донные отложения застойных водоемов являются прекрасной депонирующей средой, позволяющей расшифровывать вопросы радиоактивного загрязнения как отдельных участков, так и обширных регионов за достаточно длительные периоды времени.

Радиогеохимия водотоков изучена существенно слабее, так как аллювиальные отложения менее информативны для оценки динамики изменения содержания урана и тория в окружающей среде. Установлено, что содержание урана и тория в донных отложениях водотоков соответствует их концентрации во вмещающих породах области сноса. В речном аллювии происходит усреднение содержания радиоэлементов.

Согласно данным Н.А. Титаевой (2005), концентрация радионуклидов в рыхлых отложениях и Th/U вблизи областей сноса отражает состав горных пород, подвергшихся выветриванию. Так, в аллювии р. Лены происходит усреднение поступающего туда материала. Эти параметры остаются достаточно постоянными в пространстве (на протяжении 1000 км ее русла и по всему сечению долины) и времени (не зависят от возраста аллювиальных отложений как русловой, так и пойменной фаций) и близки к кларку для земной коры.

В процессе современного континентального осадконакопления уран является более подвижным элементом, чем торий. Вынос урана при выветривании горных пород примерно на 50 % выше, чем вынос тория. Для урана характерна как химическая миграция в растворенном состоянии, так и механическая – со взвесью и обломочным материалом, причем последняя преобладает. Для тория резко преобладает механическая миграция. Н.А. Титаева (2005) считала, что торий мигрирует исключительно механическим путем.

Избирательное накопление урана донными осадками происходит лишь в застойном гидродинамическом режиме в присутствии органического вещества, главным образом в озерах и низинных торфяниках, где происходит восстановление U, сорбированного осадком из воды.

Исследование 149 озер Сибири В.Д. Страховенко с коллегами показало, что содержание радиоактивных элементов в них отчетливо унаследует радиогеохимические особенности пород и почв региона (табл. 4.23). Содержания урана и тория в донных отложениях соответствуют естественной радиоактивности пород и почв региона и, как правило, ниже, чем в почвенном покрове водосборных площадей для тория и чуть выше – для урана. Это хорошо видно по отчетливо пониженному торий-урановому отношению в донных отложениях по сравнению с почвой.

Таблица 4.23

Содержание урана и тория в донных отложениях озер различных регионов Сибири (по В.Д. Страховенко и др., 2006)

Регион	Компонент	U, г/т	Th, г/т	Th/U
Экорегион Байкал	Донные отложения	3,1	5,5	1,8
	Почва	2,1	6,4	3,0
Республика Тыва	Донные отложения	1,6	2,9	1,8
	Почва	1,64	4,5	2,7
Ямало-ненецкий АО	Донные отложения	1,1	1,9	1,7
	Почва	0,9	1,9	2,1
Республика Саха	Донные отложения	1,6	4,7	2,9
	Почва	1,6	6,2	3,9
Алтайский край	Донные отложения	2,7	7,8	2,9
	Почва	2,1	7,2	3,4
Республика Алтай	Донные отложения	2,7	5,6	2,1
	Почва	2,4	6,7	2,8

Весьма показательны данные, полученные для застойных водоемов юга Томской области А.Ю. Ивановым (2007). Эти данные показывают довольно выдержанное содержание тория на всей территории юга области и резкую неоднородность концентрации урана (табл. 4.24). Наиболее высокие концентрации урана установлены на самом юге области в Кожевниковском районе в лесостепной зоне и в соседнем с ним Шегарском районе. Вероятно, повышенные в отдельных пробах содержания до 60 г/т урана обусловлены его выносом из выветривающихся гранитов и переотложением (концентрацией) на органическом веществе донных осадков. Благоприятным

фактором для накопления урана оказалось не только положение озер вблизи массива гранитов, но и более теплый сухой климат, обусловивший миграцию урана в растворенной форме (Иванов, 2007).

Таблица 4.24

Содержание урана и тория в донных отложениях озер юга Томской области (по А.Ю. Иванову и др., 2007)

Объект исследования	Количество проб	U, г/т	Th, г/т	Th/U
Томская область, в т.ч.:	303	3,3	7,1	2,2
Томский район	36	3,7	6,9	1,9
Кожевниковский район	50	5,0	7,5	1,5
Бакчарский район	18	0,9	6,8	7,6
Шегарский район	23	4,1	8,2	2,0
Зырянский район	40	3,1	7,6	2,5
Асиновский район	69	3,5	7,8	2,2
Кривошеинский район	59	3,0	7,2	2,4

Следует также отметить, что разные типы донных отложений в разной степени концентрируют радиоактивные элементы. Карбонатные сапропелевые илы бедны как ураном, так и торием. Согласно данным В.Д. Страховенко и др. (2007), наиболее обогащены ураном органогенные илы, наименее – карбонатные отложения. Терригенные илы занимают промежуточное положение. Торием более обогащены терригенные илы. Карбонатные и органогенные илы характеризуются пониженным содержанием тория.

Таблица 4.25

Усредненные содержания естественных радионуклидов в донных отложениях озер различных минеральных типов и солености воды озер (по Страховенко и др., 2007)

Элементы	U(Ra), г/т	Th, г/т	Th/U	K, %
Минеральный состав донных отложений				
Терригенные	2,7	5,8	2,1	1,6
Карбонатные	2,1	3,4	1,6	1,0
Органогенные	4,5	4,0	0,9	0,5
Минерализация воды				
Пресные	2,2	4,7	2,1	1,1
Соленые	2,2	4,9	2,2	1,2

Из этих данных следует, что минерализация вод не оказывает существенного влияния на накопление урана и тория в донных отложениях.

Изменение условий накопления осадка приводит к изменению содержания U и Th. Это хорошо видно на примере оз. Черного, разрез которого изучен в окрестностях г. Томска (Иванов, 2008; рис. 4.15). Здесь произошла смена карбонатных сапропелевых отложений илистыми терригенными, что привело к росту содержания U и Th.

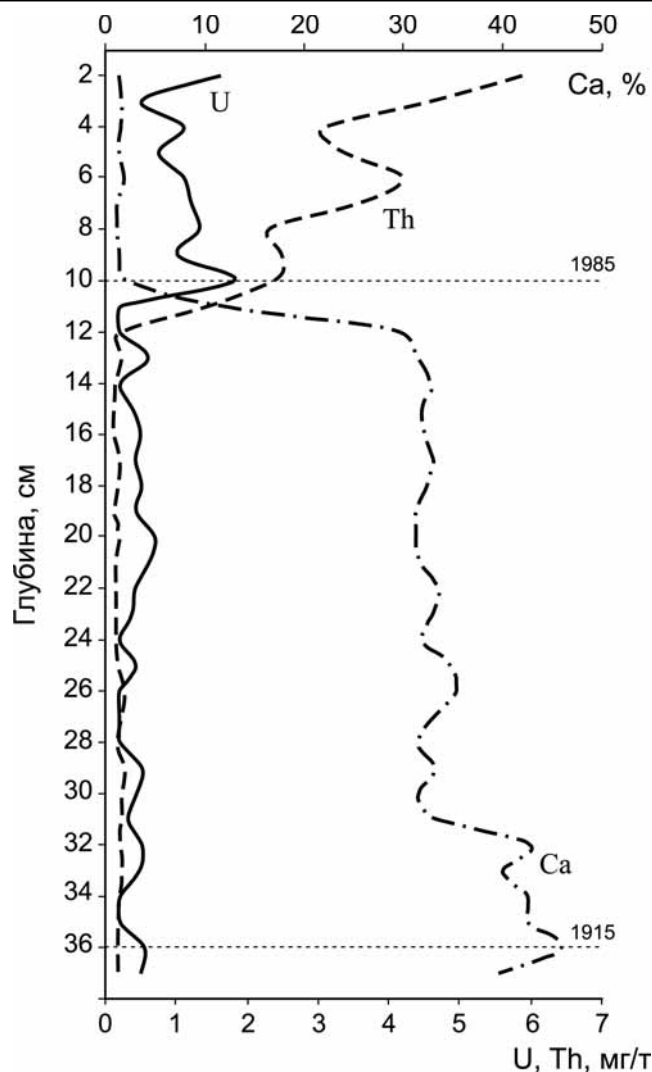


Рис. 4.15. Распределение урана, тория и кальция в вертикальном профиле оз. Черное (по Иванову и др., 2008)

Торфяные донные отложения способны накапливать уран, но, как правило, бедны торием.

Распределение урана и тория в стратифицированных разрезах донных отложений разных регионов, как правило, довольно однородно (Страховенко и др., 2006). Исключением из общего правила служат донные отложения региона оз. Байкал. На глубине примерно 40 см происходит резкое возрастание содержания как урана, так и тория с последующим равномерным распределением до современной границы осадок–вода. Этот необычный факт связывают с началом активной горнодобывающей деятельности в 40–50 гг. XX века на этой территории.

4.3.3.3. Радиоактивные элементы в почвах

Понятие о почве впервые было сформулировано В.В. Докучаевым. Почвой называется верхний горизонт литосферы, вовлеченный в биологический круговорот при участии растений, животных и микроорганизмов и обладающий плодородием. Согласно представлениям В.И. Вернадского, «это область наивысшей геохимической энергии живого вещества».

Концентрация урана и тория в почвах зависит от их содержания в подстилающих породах. Это явление хорошо известно. На нем основаны геохимические методы поисков по ореолам рассеяния месторождений. Унаследование почвами радиоактивности почвообразующих пород прослеживаются в самых разных природно-климатических зонах с различными типами выветривания и почвообразования.

Кларк урана в почвах, по А.П. Виноградову, – 1 г/т. По более поздним данным, он оценивается величиной 2,0 г/т (Иванов, 1997).

Наиболее полно изучены верхние горизонты почв США. Для них не установлено существенных различий содержаний урана в разных типах почв. Пределы колебаний от 0,3 до 10,7 г/т. Отмечались и очень высокие концентрации урана – до 100 г/т, как предполагают, техногенного происхождения.

Имеются также сведения о среднем содержании урана в почвах Великобритании (2,6 г/т), Канады (1,2 г/т), Польши (0,79 г/т), Индии (11,0 г/т). Среднее содержание урана в почвах СССР – 1,5 г/т.

По данным В.В. Ковальского (1968), содержание урана в почвах урановых провинций выше, чем на неураноносных территориях. Например, в Исык-Кульской грабен-депрессии оно составило $5,8 \div 10,7$ г/т, тогда как в Курской синеклизе – только $0,5 \div 0,8$ г/т.

Кларк тория в почвах, по А.П. Виноградову, – 9 г/т. В то же время средняя оценка для стран мира составляет $7,8 \pm 2,8$ г/т (Иванов, 1997). Среднее содержание тория в почвах бывшего СССР 6,5 г/т, торий-урановое отношение – 4,4. Для разных регионов содержание тория в почвах изменяется слабо и составляет, по Л.И. Болтневой (1980): Европейская часть – подзолы региона Верхней Волги – 9,5 г/т; Западно-Сибирская низменность – 6,5 г/т ($\text{Th/U} = 4,4$); Восточная Сибирь и Дальний Восток – 6,4 г/т ($\text{Th/U} = 4,6$); Средняя Азия и Центральный Казахстан – 6,7 г/т (2,9) при изменении торий-уранового отношения за счет накопления урана в аридных областях.

По данным Н.А. Титаевой, основное количество тория в почвах находится в виде минеральной фракции при возможном обогащении иллювиального горизонта за счет привноса илистой, обогащенной Th-фракции.

Средние данные по содержанию урана и тория в почвах СССР по результатам региональной гамма-спектрометрической съемки (Болтнева, 1980) показывают, что содержание тория в почвах достаточно устойчиво, а содержание урана возрастает в условиях аридного климата (табл. 4.26). Соответственно, уменьшается торий-урановое отношение. Размах содержаний весьма велик. Даже для почв, образованных за счет пород с кларковыми

уровнями накопления радиоэлементов, содержание урана изменяется от 0,1 до 4,5 г/т, тория – от 0,1 до 16,0 г/т. Минимальные содержания Th (0,1÷4,0 г/т) и U (0,1÷1,0 г/т) приурочены к северным районам Восточно-Европейской равнины, т. е. к областям распространения подзолистых почв. По ландшафтно-климатическому районированию это области тундровой и таежно-лесной зон, где количество осадков преобладает над испаряемостью, а вымывание элементов из почв преобладает над их аккумуляцией. Южные районы отличаются наиболее высокими концентрациями радиоактивных элементов: (0,5÷3,0 г/т) U и (8,0÷13,0 г/т) Th (Титаева, 2000).

Таблица 4.26

*Средние содержания урана и тория в почвах СССР
(по Болтневой и др., 1980)*

Регион	U, г/т	Th, г/т	Th/U
Европейская часть и Западно-Сибирская низменность	1,5	6,5	4,4
Восточная Сибирь, Дальний Восток	1,4	6,4	4,6
Средняя Азия, Центральный Казахстан	2,3	6,7	2,9
Среднее для СССР	1,5	6,5	4,4

Анализ характера накопления и распределения урана и тория в почвах позволил выделить следующие закономерности (Рихванов, 1996):

- уровни накопления естественных радиоактивных элементов в почвах определяются составом почвообразующих пород. Такая закономерность устанавливается многими исследователями по многочисленным данным. При этом отмечается, что независимо от природно-климатических зон содержание урана в почвах, по сравнению с материнскими горными породами, в среднем сокращается в 2 раза, а тория – в 2,5 раза. В ландшафтах предгорий и речных долин эта взаимосвязь проявлена не так отчетливо;
- распределение урана и тория в почвах в вертикальном профиле определяется характером и направлением процесса почвообразования, свойственного той или иной биоклиматической зоне. Установлено, что уран в профиле дерново-подзолистых почв распределяется по аккумулятивно-элювиально-иллювиальному типу, накапливаясь в горизонте аккумуляции гумуса и относительного накопления илестых частиц;
- основная часть урана и тория (50–90 %) в серых лесных почвах сосредоточена в илестой фракции, обогащенной органическими веществами. С повышением содержания в почве ила и пылевых частиц возрастает и содержание естественных радионуклидов. В почвах отчетливо видна двойственная природа накопления радионуклидов: минерально-обломочная и сорбционная;

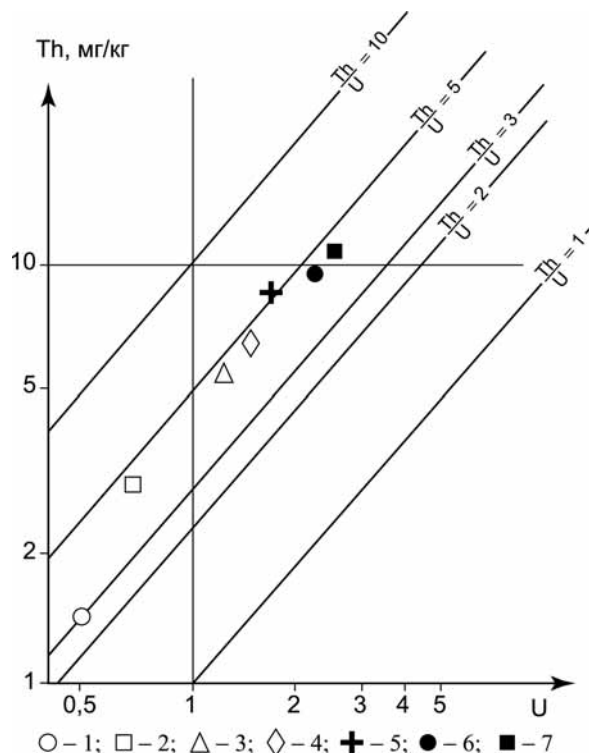


Рис. 4.16. Радиогеохимическая типизация генетических типов почв.

Генетические типы почв (Назаров и др., 1983):

- 1 – болотные; 2 – подзолистые;
 3 – дерново-подзолистые; 4 – серые лесные; 5 – черноземы;
 6 – каштановые; 7 – сероземы

- в ряде случаев прослеживается прямая корреляционная связь между содержанием радиоактивных элементов в почвах и некоторыми почвенными показателями – содержанием гумуса, подвижного железа, фосфора и др. Практически всегда устанавливается значимая корреляционная связь урана с торием, урана и тория с калием. Коэффициенты корреляции, по данным многочисленных исследований, находятся на уровне 0,5–0,7 (Балясный и др., 1980);
- в генерализованном ряду генетических типов почв (рис. 4.16) наблюдается устойчивая тенденция увеличения содержания урана и тория от болотных типов почв к подзолистым и далее к дерново-подзолистым – серым лесным – черноземам – каштановым и сероземным (Назаров и др., 1983). При этом один и тот же тип почв может отличаться по содержанию радиоактивных элементов, что объясняется вышеперечисленными причинами.

Важным оценочным показателем состояния почв является торий-урановое отношение (Рихванов, 1996). В почвах, не подверженных интенсивному техногенному воздействию, этот показатель для большинства ге-

нетических типов почв различных природно-климатических зон находится на уровне 3–5 (рис. 4.17), что соответствует нормальному отношению тория к урану в основных типах горных пород. Высокие (>5) торий-урановые отношения в почвах естественного залегания характерны только для районов с проявлением ториеносных геологических образований. Такие районы известны в Бразилии (Посус де Калдес), Индии, на Северном и Полярном Урале, Тимане и в других регионах. Пониженные торий-урановые отношения отмечены в почвах, подверженных техногенному воздействию предприятий ядерно-топливного цикла, в ураноносных районах, в аридных областях.

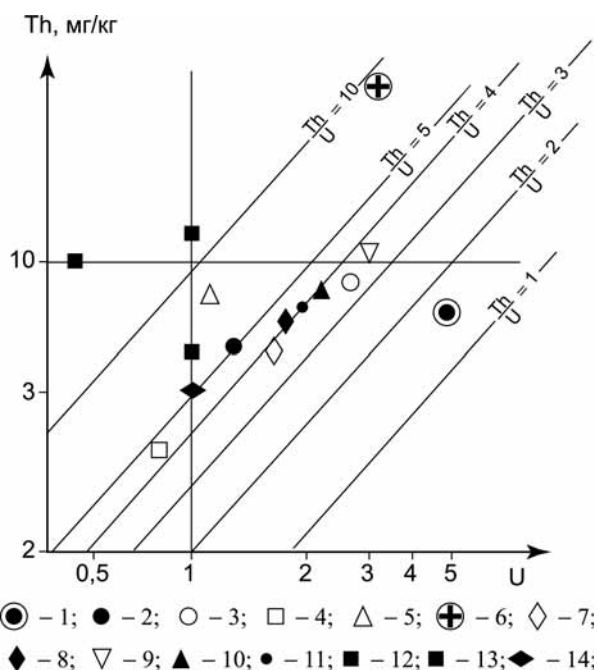


Рис. 4.17. Уран и торий в почвах.

Страны и регионы: 1 – штат Пенсильвания (Jaster, 1990);
 2 – штат Иллинойс (Giekoson et. al., 1988); 3 – побережье США (Shacklette et. al., 1984);
 4 – Польша; 5 – Канада (Кабата-Пендиас и др., 1989); 6 – Бразилия, Посус де Калдес
 (Campos et. al., 1986); 7 – равнинные почвы СССР; 8 – почвы горных районов СССР
 (Баласный и др., 1980); 9 – почвы стандарта Soil-5; 10 – почвы Новой Зеландии
 (Baltakmens, 1976); 11 – ноосферный кларк (Глазовский, Глазовская, 1988);
 12 – среднее для почв мира (Р. Брукс, 1982); 13 – среднее оценочное для почв
 (А.П. Виноградов, 1956); 14 – среднее для почв мира (Bowen, 1966)

Установлено, что в пределах каждого почвенного профиля происходит перераспределение элементов между генетическими горизонтами (Титаева, 2000). Если средние содержания урана и тория и торий-урановые отношения по всему профилю почв являются функцией их концентраций в почвообразующих породах, то по отдельным генетическим горизонтам они распределены в зависимости от характера и интенсивности почвообразующих процессов. Выраженность их возрастает в Северной полушарии с севера на юг.

4.3.3.4. Радиоактивные элементы в живом веществе

В.И. Вернадский ввел в широкое употребление термин «живое вещество» как совокупность массы всех живущих на нашей планете организмов – животных и растений. Химический состав живого вещества характеризуется преобладанием немногих химических элементов. Преобладают в составе живого вещества O, C, H – элементы наиболее распространенные в космосе. Общая закономерность распространения элементов в живом веществе заключается также в том, что более распространены элементы начала таблицы Д.И. Менделеева (легкие), а распространенность элементов конца таблицы (тяжелых) значительно снижается. Соответственно этой закономерности, уран и торий мало распространены в живом веществе.

А.И. Перельман ввел понятие о биофильности элемента. Количественно оно выражается как кларк концентрации элемента в живом веществе, то есть отношение содержания элемента в живом веществе к его кларку в литосфере. Уран отличается низкой биофильностью на уровне $10^{-1} \div 10^{-3}$.

Способность организмов избирательно поглощать и накапливать в зольной части химические элементы А.И. Перельман предложил охарактеризовать коэффициентом биологического поглощения, который показывает, во сколько раз содержание элемента в золе организма больше, чем в литосфере. Значение величины коэффициента биологического поглощения позволило построить ряды биологического поглощения (рис. 4.18). Уран и торий относятся к числу элементов биологического захвата очень слабого накопления.

Характер накопления	Степень накопления	Коэффициент биологического поглощения				
		100×n	10×n	n	0, n	0,0 n– 0,00 n
Элементы биологического накопления	Энергичного	P, S, Cl, Br, J				
	Сильного	Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se				
Элементы биологического захвата	Среднего				Mn, Fe, Ba, Ni, Cu, Ga, CoPb, Sn, As, Mn, Hg, Ag, Ra	
	Слабого и очень слабого				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd	

Рис. 4.18. Ряды биологического поглощения элементов (по А.И. Перельману)

При том, что в целом биофильность урана и тория низка, следует заметить, что живое вещество в зависимости от его состава и условий существования в разной степени концентрирует уран и торий. Кларк тория в биосфере 7,6 г/т, Th/ U = 40. Последняя цифра указывает на более активное накопление тория в организмах, чем урана.

Наземные растения. Давно известно, что наземные растения уран практически не накапливают. По данным А.П. Виноградова, среднее содержание урана в золе растений составляет 10^{-6} %, по данным Д.П. Малюги – 5×10^{-5} %, что ниже содержания урана в почве. Это и не удивительно, так как преобладающая часть урана в почве находится в труднорастворимом состоянии и не может усваиваться растениями. Однако при повышении концентрации урана в почвах, например в районах урановых месторождений, эффект накопления урана проявляется заметно. В штате Колорадо (США) на породах с рядовым содержанием урана деревья содержат в среднем 0,5 г/т урана, а в деревьях, корни которых достигают руды, его содержание возрастает до 1,5 г/т, т. е. при наличии в почве достаточного количества растворенного урана его заметно накапливают даже наземные растения.

Для наземной растительности Х. Боуэн приводит интервал оценок содержания урана от 0,005 до 0,069 г/т сухого вещества, в среднем 0,038 г/т. По данным С. Госвани и др. (1977), в ксерофитовой и мезофитовой растительности количество урана колеблется от 0,5 до 4,4 г/т золы. По А.Л. Ковалевскому, для древесной растительности Сибири фоновое содержание урана составляет (г/т золы): береза бородавчатая – 1; сосна обыкновенная – 1; осина дрожащая – 0,3; лиственницы даурская и сибирская – 10. Наибольшее содержание U отмечено в золе коры деревьев – 200 г/т. В золе деревьев, произрастающих в районе с урановой минерализацией, установили содержание 2,2 г/т.

Содержание тория в наземных растениях изучено слабо. Считается, что растения легко поглощают растворимые соединения тория. Этот вывод был сделан исходя из сравнения поведения U, Th и других радонуклидов.

Согласно А.Л. Ковалевскому, в древесной растительности фоновое его содержание для всех видов лиственных и хвойных растений не превышает 10 г/т золы при максимуме 500 г/т. Н. Боуэн дает весьма значительный разброс содержаний в наземной растительности: от < 0,008 до > 1,300 г/т сухого вещества. К. Ранкама и Т. Сахама отмечали, что торий стимулирует рост некоторых растений. По данным Н.А. Титаевой и А.И. Таскаева, накопление тория растениями хотя и незначительно, но выше, чем у урана. Как и для урана, для тория установлен пороговый эффект, видовые и географические различия в накоплении.

Торфообразующие растения показывают весьма низкие содержания тория, почти на два порядка ниже, чем его кларк для осадочных пород (табл. 4.27). При этом тип питания не оказывает существенного влияния на уровни накопления тория в растениях.

Содержания тория в торфообразующих растениях Васюганского болота
(В.К. Бернатонис и др., 2002)

Виды растений	Тип болот по условиям питания		
	олиготрофные	мезотрофные	евтрофные
Древесные растения	0,16	0,09	0,07
Кустарнички	0,14	0,14	0,22
Травянистые растения	0,15	0,16	0,14
Мхи	0,33	0,18	0,63

Гидробионты

Способность водных организмов накапливать уран и торий значительно выше, чем у наземных, хотя изучена она пока недостаточно. Наиболее полно этот вопрос освещен в работе С.Г. Неручева «Уран и жизнь в истории Земли» (1982). Микроорганизмы, водные растения и животные характеризуются разной способностью к накоплению радиоактивных элементов. Об интенсивности накопления элементов принято судить по коэффициенту биологического накопления (КН), который представляет собой отношение концентрации урана в организме (на сухую массу) к концентрации его в окружающей водной среде.

В качестве примера можно рассмотреть коэффициенты накопления урана у гидробионтов озера Иссык-Куль, по данным И.Е. Воротицкой (табл. 4.28).

Таблица 4.28

Коэффициенты накопления урана у гидробионтов оз. Иссык-Куль
(по Н.А. Титаевой, 2000)

Флора	КН	Фауна	КН
Харовые водоросли	800	Личинки комара	80
Кладофора	300	Планктон (рачки)	70
Роголистник	200	Рыба	8–40
Диатомовые водоросли	200	Кости рыб	170
Рдесты	120	Моллюски	38
Нитчатые водоросли	45	Скелеты моллюсков	100
Отмершие харовые водоросли	2040	Ракообразные	30
Ил возле них	200	Личинки стрекоз	8

Из этих данных видно, что коэффициент накопления у растений выше, чем у животных. Максимальное количество урана концентрируется отмершими растениями в результате сорбции и восстановления на гниющих растительных остатках. У животных организмов накопление урана происходит преимущественно в скелете.

Отмечено, что гидробионты способны поглощать торий из воды. Примером служит исследование распределения тория в дренажной системе мощной ТЭС Savanna River Project (Южная Каролина, США). В течение года изучалось его распределение на пути от золоохранилища к соседнему болоту, куда по отводному каналу поступала зольная пульпа. Были получены следующие ряды концентрации тория, г/т:

вода (0,03) → осадок (15) → водные растения (1) →
→ беспозвоночные (2) → рыбы (0,3).

Из этой схемы следует, что хотя биота и поглощает торий из воды, но все же доминирует абиогенная компонента стока.

Более подробно исследовано накопление природных радионуклидов гидробионтами в экспериментальных условиях (Искра, Бахуров, 1981). Эксперимент проводился в озерной воде с минерализацией 180 мг/л и рН 8,2–8,4, в которую добавлялись необходимые концентрации радионуклидов. Уран заметно лучше накапливался высшими растениями (ряска, рдест). Накопление тория возрастает от высших растений к одноклеточным водорослям (табл. 4.29).

Таблица 4.29

*Коэффициенты накопления радионуклидов (на сухую массу)
у водных растений (Искра, Бахуров, 1981)*

Растения	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th
Высшие	3400 (170–16000)	5200 (470–33400)	8900 (970–15800)
Водоросли многоклеточные	100 (40–310)	1120 (160–1960)	1620 (1900–30500)
Водоросли одноклеточные	350 (200–910)	2750 (880–12200)	117400 (88700–146750)

Наиболее высокие коэффициенты накопления наблюдались у тех растений, которые легко гидролизуются и образуют в растворе коллоиды (Th). Наибольшая накопительная способность была установлена у одноклеточных водорослей, обладающих максимальной удельной поверхностью. По мнению Н.А. Титаевой (2000), это свидетельствует о сорбционном механизме накопления радионуклидов.

Таким образом, накопление радионуклидов у гидробионтов происходит по двум основным механизмам: 1) биологическому (поглощение живыми организмами в результате жизнедеятельности); 2) физико-химическому (концентрирование на поверхности организмов в результате сорбции и осаждения с макроэлементами). Накопление радионуклидов детритом и отмершими растительными остатками не связано с жизнедеятельностью организмов и имеет чисто химическую или физико-химическую природу.

Микроорганизмы могут активно накапливать уран и другие радиоактивные элементы. В почвах основными концентраторами урана и других радиоактивных элементов являются грибы и дрожжи, а также лишайники. Актиномицеты и бактерии накапливают уран в меньших количествах при коэффициентах накопления от 2 до 60 и более.

С.В. Летуновой и В.В. Ковальским изучено накопление урана видами *Bacillus megaterium*, *Bacillus mesentericus*, *Bacterium* sp., *Mycobacterium* sp., полученными из илов озера Иссык-Куль с повышенной концентрацией U в водах и илах, а также из подмосковного пруда с низкой его концентрацией.

При низкой концентрации урана в среде ($2,8 \times 10^{-7}$ %) клетки разных штаммов накапливали уран в количестве от $1,5 \times 10^{-4}$ до $9,8 \times 10^{-3}$ % на сухое вещество при коэффициенте накопления от 535 до 35000. При повышении концентрации урана в среде наблюдалось увеличение его накопления клетками микроорганизмов. При повышении концентрации урана в среде примерно в 3000 раз (от $2,8 \times 10^{-7}$ до $8,3 \times 10^{-4}$ %) концентрация его в клетках различных видов микроорганизмов повышалась в 15–350 раз. Подсчитано, что возрастанию концентрации урана в 2700 раз выше нормы соответствует возрастание концентрации урана в микроорганизмах в 200–300 раз – примерно от $1,5 \times 10^{-3}$ % до $(3 \div 3,5) \times 10^{-1}$ %.

Установлено, что один и тот же вид *Bacillus megaterium*, обитающий в илах с низкой концентрацией урана, при повышении его концентрации в среде до 3000 раз аккумулировал уран в 1,6 раза активнее, чем иссык-кульский штамм, обитавший постоянно в среде с повышенным содержанием урана. Предполагают, что у иссык-кульского штамма, постоянно обитающего в условиях повышенной концентрации урана, существует регуляторный механизм, в какой-то мере ограничивающий его поглощение.

Планктон. В планктоне океана концентрация урана колеблется в разных пробах от $(0,01 \div 0,08) \times 10^{-4}$ до $(1,8 \div 4,8) \times 10^{-4}$ %. Содержание тория обычно $(0,1 \div 0,2) \times 10^{-4}$ % сухого вещества. Среднее для тотального планктона 0,1 г/г, Th/U = 0,16, для взвеси – 0,3 (Th/U = 2,8). Учитывая крайне низкое содержание тория в морской воде, торий-урановое отношение указывает на более активное накопление тория планктоном, чем урана.

При средней концентрации в воде 3×10^{-7} % коэффициенты накопления урана планктоном по приведенным данным изменяются от 3–26 до 600–1600, большей частью – около 200–500. Коэффициенты накопления зависят от преобладающего вида планктонных организмов. В пробе преимущественно диатомового планктона определена концентрация урана 1×10^{-4} %, что отвечает коэффициенту биологического накопления около 300. В пробах гипонейстона, состоящего преимущественно из калянусов и изопод, концентрация урана колеблется в пределах $(0,83 \div 6,03) \times 10^{-6}$ % (на сырую массу), а на сухую массу составляет, видимо, не менее $(0,4 \div 3,5) \times 10^{-5}$ %. Коэффициенты накопления при этом (на сухую массу) должны быть, вероятно, не ниже 13–100.

Количество зольных элементов в планктоне уменьшается в ряду *диатомовые* – *перидиновые* – *сине-зеленые водоросли* в среднем от 52,5 до 6,6 %, а $C_{\text{орг}}$ возрастает от 24,4 (диатомовые) до 46,2 % (сине-зеленые).

Согласно этим данным, для диатомового фитопланктона, содержащего 1×10^{-4} % урана, концентрация его в расчете на органическое вещество со-

ставляет $2,1 \times 10^{-4} \%$. При среднем коэффициенте накопления, равном 400, концентрация урана в фитопланктоне может быть принята равной $1,2 \times 10^{-4} \%$. Если принять условно смешанный состав этого фитопланктона (диатомовые : перидиновые : сине-зеленые = 1:1:1), то с учетом зольности и содержания $C_{орг}$ концентрация урана в расчете на органическое вещество может быть принята равной $1,44 \times 10^{-4} \%$.

К сожалению, точных экспериментальных данных о накоплении урана планктоном немного и они не имеют всех необходимых характеристик. Поэтому приведенные С.Г. Неручевым (1982) осредненные значения содержания урана в органическом веществе имеют, конечно, приближенный характер и нуждаются в уточнении и детализации по группам организмов. Отдельные данные о накоплении урана планктоном и водорослями в природных условиях и в лабораторных экспериментах имеются для вод, содержащих повышенные концентрации урана. В озере Иссык-Куль концентрация урана в планктоне, состоящем в основном из веслоногих рачков *Diatomus salinus*, составляет $2,2 \times 10^{-4} \%$. Если сравнить эти данные с данными по пробам гипонейстона из океана ($(0,4 \div 3,5) \times 10^{-5} \%$), то можно заключить, что при повышении концентрации урана в воде на один порядок концентрация урана в зоопланктонных организмах также возрастает на один порядок – не менее чем в 6–10 раз.

Диатомовые водоросли в оз. Иссык-Куль содержат $8,6 \times 10^{-4} \%$ урана. Как видим, при возрастании концентрации урана в воде на один порядок содержание его в диатомовых водорослях возросло также примерно на порядок – в 8,6 раза.

Как показали эксперименты (Неручев, 1982), при возрастании концентрации урана в воде на 1 порядок содержание его в планктонных организмах также возрастает на 1 порядок, при росте концентрации урана в воде на 3 порядка соответственно на 3 порядка возрастают концентрация урана в ОВ. Это находится в полном соответствии с известным положением радиобиологии, согласно которому коэффициенты накопления радиоактивных изотопов остаются постоянными в широком диапазоне изменения их концентраций в воде. Поэтому обогащение органического вещества планктона ураном находится в прямой зависимости от роста концентрации урана в воде.

Донные водоросли. По данным Г.Н. Батурина, концентрация урана в тропических бентосных водорослях составляет от $0,07 \times 10^{-4}$ до $1,64 \times 10^{-4} \%$, в среднем $0,65 \times 10^{-4} \%$. Максимальна она в зеленых водорослях – от $0,13 \times 10^{-4}$ до $1,64 \times 10^{-4} \%$, в красных – не превышает $(0,61 \div 1,27) \times 10^{-4} \%$, а в бурых – $(0,07 \div 0,86) \times 10^{-4} \%$.

Коэффициенты биологического накопления урана изменяются в соответствии с этими данными для донных водорослей в целом от 35 до 530, для зеленых – от 43 до 530, для красных – от 200 до 420 и для бурых – от 35 до 280. Как видим, эти значения от свойственных планктону отличаются незначительно и большей частью составляют около 150–300.

Имеются некоторые данные о накоплении урана донными водорослями в водоемах с повышенной концентрацией урана. В озере Иссык-Куль концентрация урана в харовых водорослях составляет от $0,3 \times 10^{-3}$ до $4,3 \times 10^{-3}$ %, в среднем $2,35 \times 10^{-3}$ %. Коэффициент накопления колеблется от 100 до 1430, составляя в среднем 780. Низшие водоросли *Cladofora glomerata* и *Entheromorpha salina* содержат от $0,07 \times 10^{-3}$ до $1,5 \times 10^{-3}$ % урана, т. е. коэффициент накопления для них составляет от 23 до 500, в среднем около 150. В целом, для донных водорослей Иссык-Куля концентрация урана составляет в среднем $1,55 \times 10^{-3}$ %, в их органическом веществе – $2,31 \times 10^{-3}$ %.

При возрастании концентрации урана в воде в 10 раз концентрация его в донных водорослях возросла в 23 раза. Не имея точного видового соответствия между донными водорослями, можно утверждать, что при возрастании концентрации урана в воде на порядок содержание U в органическом веществе донных водорослей также возрастают на порядок. Иначе говоря, обогащение органического вещества донных водорослей, как и планктона, происходит пропорционально возрастанию концентрации урана в воде.

В бурых водорослях северной Атлантики установлено $(0,02 \div 0,62) \times 10^{-4}$ % кислотнo-растворимого тория (на сухое вещество), в красных – $(1,0 \div 2,3) \times 10^{-4}$ %. Эддингтон и др. (1975) считают, что торий концентрируется в организмах относительно морской воды в большей степени, чем кальций.

Повышенные концентрации тория (17 г/т золы) установлены В.А. Петрухиным в золе водных растений поверхностных водотоков района Верхней Волги.

Моллюски накапливают уран как в мягких тканях, так и в раковинах. Поскольку органического вещества в них на стадии диагенеза почти не остается, то наибольший интерес представляет накопление урана в раковинах, которое зависит от концентрации в них органического вещества. К.Ф. Оглоблин отмечает, что в раковинах современных моллюсков наблюдается линейная зависимость между концентрацией урана и $C_{\text{ОРГ}}$: при росте концентрации $C_{\text{ОРГ}}$ от 0,2 до 0,4 % содержание урана в раковинах возрастает от $3,5 \times 10^{-5}$ до 7×10^{-5} %.

Концентрация урана в раковинах современных моллюсков океана, по данным Г. Н. Батурина, колеблется от $0,01 \times 10^{-4}$ до $0,58 \times 10^{-4}$ %, в среднем составляя $0,11 \times 10^{-4}$ %. Коэффициенты биологического накопления урана в соответствии с этими данными колеблются от 3 до 190, в среднем равны 36. К.Ф. Оглоблин приводит еще более высокие средние коэффициенты накопления урана моллюсками: 33 – для Балтийского моря, 120 – для Черного моря, 55 – для Каспийского моря, 24 – для Японского моря и 130 – для Индийского океана.

Способность накапливать уран для моллюсков, как и для других групп организмов, зависит от их видовой принадлежности. К.Ф. Оглоблин указывает, что интенсивность накопления урана в раковинах зависит от климати-

ческих условий. В северных морях она невелика, в морях средних широт – несколько выше и максимальна в тропических. Несомненная зависимость концентрации урана в раковинах моллюсков наблюдается от содержания его в водах бассейнов. В Балтийском море с концентрацией урана в воде около $1,5 \times 10^{-7}$ % она составляет $0,5 \times 10^{-5}$ %, в водах океана при концентрации урана около 3×10^{-7} – $0,11 \times 10^{-4}$ %, в Каспийском море (средняя концентрация урана 6×10^{-7} %) – $0,35 \times 10^{-4}$ %, в водах оз. Иссык-Куль при концентрации урана в воде 3×10^{-6} % – $1,83 \times 10^{-4}$ %. Таким образом, при возрастании концентрации урана в воде в 20 раз содержание урана в раковинах моллюсков возрастает в 36 раз. Обогащенность ураном раковин моллюсков, как и других организмов, находится в прямой зависимости от концентрации урана в воде.

Для мидий и моллюсков характерно накопление также и тория – $0,01 \div 0,58$ г/т сухого вещества. Для мидий коэффициент накопления составляет 70, для моллюсков – до 210.

Рыбы. Согласно данным С.Г. Неручева (1982), в рыбах подмосковных прудов концентрация урана составляет 2×10^{-6} %, что отвечает примерно коэффициенту биологического накопления около 20. В рыбах озера Иссык-Куль при концентрации урана в воде 3×10^{-6} % содержание урана заметно повышено – до $(2,5 \div 3,4) \times 10^{-5}$ %, что соответствует коэффициенту накопления около 8–12 (Батулин, 1975). Уран в рыбах концентрируется главным образом в опорно-покровных тканях – в плавниках, чешуе, костях и коже (более 90 % от общего его количества). Остальные несколько процентов накапливаются в мягких тканях тела. По данным экспериментов, при концентрации урана в воде 1×10^{-3} %, содержание урана в рыбах, в расчете на сухую массу, может быть оценено примерно в $4,9 \times 10^{-3}$ %, при концентрации его в тканях тела около $5,4 \times 10^{-3}$ %, а в костях – 5×10^{-2} % (Неручев, 1982).

По этим немногим и не особенно точным данным, относящимся к тому же к разным видам рыб, С.Г. Неручев приходит к выводу, что при возрастании концентрации урана в воде в 50 раз (подмосковные пруды – оз. Иссык-Куль) содержание его в рыбах возрастает примерно в 14 раз, а при дальнейшем возрастании концентрации урана в воде еще в 300 раз (оз. Иссык-Куль – эксперимент) содержание урана в рыбах увеличивается в 115 раз. Следовательно, относительно рыб также можно заключить, что содержание в них урана зависит от концентрации его в воде.

Поскольку в процессе диагенеза мягкие ткани рыб разлагаются полностью и остаются только скелет и чешуя, то наибольший интерес представляют данные о концентрации урана в костях и чешуе рыб. При нормальной концентрации урана в воде (3×10^{-7} %) содержание его в костном материале составляет примерно $0,5 \times 10^{-5}$ %, при концентрации урана в воде 3×10^{-6} – $6,4 \times 10^{-5}$ %, а при концентрации урана в воде 1×10^{-3} – 5×10^{-2} %. Следовательно, при повышении концентрации урана в воде на один порядок содержание урана в костном материале возросло в 12 раз, а при дальнейшем возрастании концен-

трации урана в воде еще в 300 раз – содержание его в костном веществе возросло в 700 раз. Можно считать приближенно, что как в теле, так и костях рыб концентрация урана возрастает пропорционально его содержанию в воде.

Кораллы. Концентрация урана в современных кораллах океана колеблется по данным Г.Н. Батурина от $1,28 \times 10^{-4}$ до $4,8 \times 10^{-4}$ %, что соответствует коэффициентам биологического накопления от 420 до 1600. Из всех изученных организмов они характеризуются наиболее активным накоплением урана, вследствие чего концентрация урана в них достигает кларка, характерного для осадочных пород. Как и для других организмов, способность к накоплению урана у кораллов зависит от их видовой принадлежности. В кораллах, сохраняющих арагонитовую структуру и остающихся в море, концентрация урана практически не изменяется. В древних кораллах, подвергшихся перекристаллизации, концентрация урана уменьшается и не превышает $(1 \div 2) \times 10^{-4}$ %.

4.3.4. Формы нахождения урана и тория в осадочных породах и современных осадках

Формы нахождения урана и тория в осадочных породах изучены достаточно хорошо. Многочисленные работы посвящены условиям нахождения урана в углеродистых сланцах, фосфоритах и других породах, содержащих сингенетичное урановое оруденение. Формы нахождения урана и тория в терригенных и хемогенных осадках, углях, почвах изучены в меньшей степени. Еще меньше сведений об условиях их концентрации в живом веществе.

Терригенные осадочные породы. Исследование поминерального баланса терригенных осадочных пород, выполненное для осадочных пород Алтае-Саянской складчатой области, показало, что основное количество урана и тория сконцентрировано в аутигенных породообразующих (хлорит, эпидот) и акцессорных (сфен, рутил, лейкоксен) минералах, возникших при диагенезе и катагенезе осадков, а главным образом в процессе регионального метаморфизма пород в условиях фации зеленых сланцевой (Митропольский, 1979). Эти минералы совместно с альбитом, карбонатом и частично кварцем являются в основном метаморфическими, возникшими за счет раскристаллизации глинистого материала сланцев и цемента песчаников в низкотемпературную (хлоритовую) стадию регионального зеленосланцевого метаморфизма. Кластические зерна эпидота и акцессорных минералов встречаются в породах крайне редко.

Главные минералы-носители различаются по содержанию радиоактивных элементов. В порядке увеличения содержания урана и тория установлен ряд: *хлорит – эпидот – сфен – рутил (циркон)*. В этом же направлении намечается и изменение соотношения количества урана и тория, находящихся в «легкоподвижной» форме и связанных в кристаллической решетке минералов. Так, например, в хлорите из песчаников горноалтайской серии до-

ля «легкоподвижного» урана составляет 33–40 %, а в сфене и цирконе – 4 %. Среди минералов наибольшая роль в балансе урана принадлежит эпидоту или эпидоту и сфену, вместе взятым, а в балансе тория доля хлорита, как правило, основная.

Влияние метаморфических процессов часто не позволяет корректно определить первичные формы нахождения урана и тория в терригенных осадках. Однако, учитывая повышенное содержание этих элементов в пелитовых разновидностях пород, по сравнению с псаммитовыми, обычно наблюдаемое в морских фациях, а также нахождение урана и тория преимущественно в минералах, возникших за счет раскristализации глинистого вещества, можно считать, что уран и торий поступал в область седиментации в составе тонкодисперсного взвешенного материала. При этом для урана значительную роль играла сорбция на глинистом материале и органических компонентах.

В.М. Гавшин на примере ураноносных пород из красноцветных континентальных толщ показал, что подавляющая часть урана заключена в слоистых алюмосиликатах. Лишь незначительная его доля заключена в самостоятельных минералах. Экспериментально установлено, что уран легко выщелачивается из слоистых алюмосиликатов карбонатными растворами как в окислительной, так и в восстановительной среде. Это позволило сделать вывод о первоначальной сорбционной концентрации урана.

Исследование терригенных осадочных пород Енисейского кряжа с применением метода f-радиографии (Ножкин, Гавриленко, 1976), Присянского краевого прогиба и Ангаро-Канского выступа с использованием метода f-радиографии (Арбузов, 1989) позволило подтвердить существование нескольких форм нахождения урана в осадочных отложениях:

- 1) молекулярное рассеяние;
- 2) изоморфное вхождение в акцессорные и некоторые породообразующие минералы;
- 3) сорбированное состояние на глинистом, железистом и органическом веществе;
- 4) ультрамикроскопические выделения, возможно, собственных минералов.

Для урана большую роль играет первая и третья формы, для тория – вторая и четвертая.

Черные сланцы. Формы нахождения урана в черных сланцах многообразны. Появляется все больше данных о том, что подавляющей формой нахождения урана в них является его микроминеральная фаза UO_2 . Лишь преимущественная приуроченность микровыделений UO_2 к той или иной фазе позволяет до некоторой степени условно говорить об органической фосфатной, пиритной и глинистой формах нахождения урана. Установлено, что в более древних сланцах относительная доля минеральной формы урана выше, чем в молодых. Это может быть результатом метаморфической

трансформации форм нахождения. Авторадиографические исследования, выполненные по 13 образцам Т. Бэйтсом и Э. Штралем (1957), представляющим сланцы Чаттануга в штате Теннесси, показали, что распределение α -частиц в породе неравномерно (табл. 4.30).

Таблица 4.30

Распределение треков α -частиц по компонентам сланца Чаттануга
(по Я.Э. Юдовичу и М.П. Кетрис, 1994)

Компонент	Содержание, %	Число треков, % от общего	Коэффициент концентрации треков
Кварц, полевые шпаты	10,9	2,9	0,27
«Матрикс» – неразрешимая при 2000X увел. тесная смесь глинистого и органического вещества и тонкодисперсных минеральных зерен	76,0	68,5	0,9
Органо-пиритовые комплексы – микроконкреции, псевдоморфозы, неправильные участки пиритизации: смесь пирита, органического и глинистого вещества	10,5	26,7	2,54
Форменные органические тельца	0,9	0,6	0,67
Кальцит, слюда и др.	1,7	1,3	0,76

Несмотря на многообразие современных форм нахождения урана в черных сланцах, нет сомнения, что доминирующей формой нахождения урана была органическая форма, а все прочие возникли позже – в диагенезе и катагенезе за счет перераспределения урана из исходной формы (Юдович, Кетрис, 1994).

По мнению Я.Э. Юдовича, несмотря на то, что в большинстве черных сланцев отмечена положительная корреляция $U-C_{\text{ОРГ}}$, это не дает основания для утверждения: «уран связан с органическим веществом». Такая корреляция означает всего лишь то, что уран был связан с органическим веществом и, может быть, еще и поныне удерживается в нем. Но вполне может быть и так, что связь урана с органическим веществом уже частично или полностью утеряна.

Авторадиографические исследования Т. Бэйтса и Э. Штраля (табл. 4.30) показали, что основным носителем урана в черных сланцах Чаттануга является «матрикс», т. е. пелитовая масса глинистого и органического вещества с примесью мелких частиц кварца, полевого шпата и пирита. На нее приходится 68,5 % от массовой доли урана в породе. Однако концентрация урана в матриксе в 2,8 раза ниже, чем в органо-пиритовых комплексах. Оказалось, что органо-пиритовые комплексы, составляющие по объему 10,5 %, несут в себе около 27 % треков (коэффициент концентрации 2,54), тогда как на соизмеримые количества обломочного кварца и полевых шпатов приходится всего около 3 % треков. По каким-то причинам, органо-пиритные об-

разования, в составе которых сохранился каолинит и даже смешанно-слоистые минералы, концентрировали в себе уран. По мнению Я.Э. Юдовича, вероятнее всего в раннем диагенезе это были участки осадка с наименьшим Eh, что способствовало фиксации урана на органическом и глинистом веществе.

Данные радиографии хорошо согласуются с выщелачиванием урана при комнатной температуре разбавленной серной кислотой – в вытяжку уходит 66 % урана. Считается, что этот уран извлекается из матрикса, где он находится в слабосвязанной форме. Удаление оставшегося урана требует большой концентрации кислоты и повышенной температуры.

Иначе, чем в палеозойских сланцах, распределен уран в верхнеюрских сланцах баженовской свиты Западно-Сибирской плиты. Методом f-радиографии показано, что уран, во-первых, концентрируется в баженовских сланцах преимущественно в сгустках органического вещества, а не в минеральной матрице. Во-вторых, внутри этих сгустков распределение урана весьма равномерное вне зависимости от деталей строения органического вещества (Н.Ф. Столбова и др.). Это рассматривается как указание на вхождение урана в органическое вещество на этапе поликонденсации последнего, происходившей в раннем диагенезе в восстановительных условиях. Различие форм нахождения урана в молодых юрских платформенных осадках и палеозойских сланцах может быть обусловлено процессами постдиагенетической трансформации форм нахождения.

Отмечается важная роль фосфатов в концентрировании урана в черных сланцах. Вследствие этого, приуроченность урана к фосфатам – явление весьма частое. По свидетельству Я.Э. Юдовича, оно отмечалось и в верхнекембрийском кольме и выше по разрезу в сланцах нижнего ордовика, в карбоновых сланцах Чероки и Мекка кворри, в олигоценых менилитовых сланцах, в миоценовых нодулярных сланцах, в современных диатомовых илах и т. д.

Радиографические исследования менилитовых сланцев показали две формы нахождения урана: равномерно рассеянную и концентрированную в виде мелких полос и пятен. Одно из таких пятен было диагностировано как фосфатный рыбный остаток. Авторадиография в плоскости наложения верхнеюрского баженовского сланца, содержащего 60 г/т урана, показала концентрацию урана в фосфатном веществе: в костном остатке рыб (1000–3000 г/т) и в рыбной чешуе (200 г/т).

Фосфориты

Многие авторы считают, что четырехвалентный уран входит в кристаллическую решетку фторкарбонат-апатита, изоморфно замещая кальций при одновременной компенсации иона $2(\text{F}, \text{OH})^-$ ионом 2O^{2-} или при другой замене. Однако определения валентности урана в морских фосфоритах показало, что четырехвалентный уран нередко составляет лишь часть общего содержания в них урана, а в некоторых случаях он вообще не выявляется.

Эти наблюдения отвечают более ранним предположениям, что уран в шестивалентной форме может сорбироваться фосфатом в виде уранила. Это подтверждается существенным выносом урана при выветривании фосфатного вещества и образованием вторичных фосфоритов, резко обедненных ураном. Этот вывод подтвержден и экспериментально. Наиболее вероятным способом обогащения фосфоритов ураном представляется его сорбция фосфатным или органическим веществом из морских вод. Поскольку в водах зоны гипергенеза уран находится главным образом в шестивалентной форме в виде уранила, который в связи с большими размерами не выступает в минералах в качестве изоморфной примеси, признание сорбированной формы урана в фосфоритах выглядит достаточно убедительно.

Помимо этих форм нахождения урана в литературе, на основании данных электронно-микроскопического анализа, обосновывается присутствие в морских фосфоритах и самостоятельных урановых минералов – уранинита, нингионита и коффинита. В гипергенных фосфоритах таких форм не выявлено (Занин и др., 2007).

Уголь и торф

Уран

Формы нахождения урана и условия его концентрирования в углях и торфах освещены в многочисленных публикациях. Наиболее полно они рассмотрены в обобщениях Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (2001, 2006).

Анализ этих работ позволяет сделать заключение, что основным фактором концентрирования урана в углях является его сорбция на органическом веществе и кластогенное поступление с терригенным и вулканогенным материалом. Однако фактическое соотношение минеральной и органической форм нахождения урана в конкретных углях определяется многими факторами и зависит как от уровней накопления металла в угле, так и от геологической истории его формирования. Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис (2001) установили следующие закономерности:

1. В углях с нижекларковыми содержаниями урана (< 2 г/т) обычно доминирует минеральная форма урана ($U_{\text{мин}}$) в составе виртуальной фракции кластогенной золы ($U_{\text{класт}}$), например в составе циркона и некоторых других кластогенных акцессориев (терригенных или вулканогенных);
2. В углях с околоскларковыми или слегка повышенными содержаниями урана (3–10 г/т) весьма заметен или даже доминирует вклад виртуальной фракции $U_{\text{сорб}}$. При этом модальные формы $U_{\text{орг}}$ и $U_{\text{мин}}$ становятся соизмеримыми, причем форма $U_{\text{орг}}$, как правило, первична, а форма $U_{\text{мин}}$ может быть результатом диагенетической трансформации $U_{\text{орг}}$ в $U_{\text{мин}}$.

3. В ураноносных углях обычно резко преобладает виртуальная фракция $U_{\text{СОРБ}}$ также в двух модальных формах – $U_{\text{ОРГ}}$ и $U_{\text{МИН}}$, но в составе $U_{\text{МИН}}$ доминирует собственный минерал урана – уранинит с микронными размерами индивидов. При этом полнота трансформации $U_{\text{ОРГ}}$ в $U_{\text{МИН}}$ довольно отчетливо зависит от геологического возраста ураноносного угля. Чем дольше пребывал U в угле, тем полнее должна пройти эта трансформация, обусловленная восстановлением формы $[U(VI)]_{\text{ОРГ}}$ до $[U(VI)]_{\text{МИН}}$.

Эти закономерности выведены ими на основании анализа большого объема фактического материала и экспериментальных данных. Однако если заключение о формах нахождения урана в углях с аномальными его концентрациями основано на данных многочисленных исследований, то выводы о формах нахождения урана в углях с околосларковыми и нижесларковыми содержаниями базируются на единичных работах. Известно лишь несколько работ, непосредственно посвященных этому вопросу. В них содержатся противоречивые сведения о роли органического и минерального вещества в накоплении урана. Даже в одном исследовании встречаются угли с преобладанием как органической, так и минеральной формы его нахождения (Gluskoter et. al., 1977 и др.). Очевидно, что этот вопрос, вследствие большой значимости проблемы накопления урана в углях и отходах их использования, требует более глубокого анализа.

Из общих представлений о геохимии урана можно заключить, что кластогенное вещество не играет определяющей роли в его концентрировании в рядовых углях. Приняв среднюю зольность угля 20 %, среднее содержание урана в углях 2 г/т (Юдович, Кетрис, 2001), среднее содержание урана в осадочных породах 3,2 г/т (Григорьев, 2002), можно приближенно рассчитать, что на долю кластогенного вещества приходится в среднем около 32 % от массы металла в угле. Даже если предположить, что в формировании углей участвуют лишь глинистые осадки со средним содержанием 3,7 г/т, то и в этом случае вклад кластогенного вещества не превысит 37 %. Приближенные расчеты свидетельствуют, что основным механизмом накопления урана в углях является его сорбция на органическом или минеральном веществе. Кластогенный материал может быть важным фактором накопления элемента в углях лишь при их высокой зольности либо в случае весьма низкого содержания урана.

В последнее десятилетие в процессе комплексных геохимических исследований углей Сибири нами получены многочисленные новые данные по распределению урана в торфах, бурых и каменных углях, дополняющие представления о характере его накопления и формах нахождения в угленосных отложениях.

С целью оценки форм нахождения урана на ранних стадиях угленакопления изучен групповой состав торфов низинного, верхового и переходного типа разной зольности с различными, но нижекларковыми содержаниями элемента (табл. 4.31).

Таблица 4.31

Содержание урана и зольность исходных проб торфа

Элемент	Содержание урана, г/т			
	679-2	397-11	817-5	902
U	0,09	0,16	0,36	0,32
A ^d , %	1,4	4,3	5,6	8,2

Примечание: Месторождения торфа: 679-2 – Полуденовское; 397-11 – Васюганское-11; 817-5 – Березовая грива; 902 – Гусевское.

Согласно балансовым расчетам, в низинных торфах с высокой степенью разложения органического вещества основная масса урана связана с гуминовыми кислотами (табл. 4.32). Суммарно в щелочной вытяжке из торфа месторождения Гусевское содержится 58,5 % урана, тогда как в нерастворимом остатке лишь 12,9 %. Значительное количество металла уходит во фракцию легкогидролизуемых и водорастворимых веществ. В связи с тем, что эта составляющая торфа извлекается из него путем обработки пробы 4–5 % HCl, в нее должен выщелачиваться сорбированный уран и металл, находящийся в виде растворимых соединений. Эта фракция является основным резервом для формирования собственных минералов урана в восстановительных условиях по механизму, детально изученному А.В. Коченовым и др. (1977; 1981). Роль битумов в концентрировании урана незначительна, что подчеркивает ведущую роль сорбционного механизма первоначального накопления металла в органическом веществе.

Таблица 4.32

Выход урана во фракции группового состава торфа

Групповой состав торфа	Выход фракций, %	Содержание U, г/т	Выход U во фракции, %
679-2 (Полуденовское)			
Исходный торф	100	0,090	100
Бензольный битум	7,5	<0,01	0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	38,6	0,062	26,6
Гуминовые кислоты	16,7	0,091	17,0
Фульвокислоты	15,2	0,042	7,1
Нерастворимый остаток	22,0	0,201	49,2

Групповой состав торфа	Выход фракций, %	Содержание U, г/г	Выход U во фракции, %
902 (Гусевское)			
Исходный торф	100	0,32	100
Бензольный битум	1,7		0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	40,6	0,22	28,5
Гуминовые кислоты	26,1	0,67	54,7
Фульвокислоты	19,5	0,062	3,8
Нерастворимый остаток	12,1	0,34	12,9

В верховом слаборазложившемся ультрамалозольном торфе месторождения «Полуденовское» роль гумусовых кислот в концентрировании урана существенно меньше. Здесь основная масса металла (49,2 %) содержится в остаточной фракции, объединяющей в себе минеральное вещество и нерастворимые в NaOH высокомолекулярные гуминовые вещества. Но даже в таком торфе на гумусовые кислоты (ГК+ФК) приходится 24,1 % металла. Вместе с ураном, выделившимся во фракцию водорастворимых и легкогидролизуемых веществ (мы полагаем, что в ней концентрируется главным образом сорбированный металл), это составляет в сумме 50,7 %. Наряду с минеральной формой нахождения в остаточной фракции, по-видимому, содержатся и органические соединения в виде нерастворимых гуматов.

Следовательно, в хорошо разложившемся торфе с нижекларковым содержанием урана отчетливо преобладает органическая форма его нахождения. Уменьшение степени разложения сопровождается снижением роли гуминовых кислот в концентрировании урана. В слаборазложившемся торфе, особенно с крайне низкими уровнями накопления урана (как в пробе Полуденовского месторождения), роль органического вещества в концентрировании металла значительно уменьшается. Но даже в этом случае она сопоставима с ролью минерального вещества.

Гуминовые кислоты в большинстве случаев являются концентраторами урана (табл. 4.33).носителем урана в слаборазложившихся торфах с низким выходом гуминовых веществ может быть остаточная фракция. Однако, учитывая, что суммарный выход металла в щелочную вытяжку (ФК+ГК) и во фракцию легкогидролизуемых веществ во всех случаях превышает 50 %, можно предположить, что основным носителем урана во всех типах низкозольных торфов является органическое вещество. Металл концентрируется в нем как в виде прочных комплексных гуматов, так и в сорбированном виде.

Содержание урана в торфах, золе торфов и в извлеченных из них гуминовых веществах

Месторождение	Содержание урана, г/т				КК _з
	Торф	ГК	Зола торфа	Зола ГК	
Полуденовское	0,09	0,091	4,8	15,1	3,1
Васюганское-11	0,16	0,052	3,6	17,3	4,8
Березовая Грива	0,36	0,49	6,4	44,5	6,9
Гусевское	0,32	0,67	6,3	66,7	10,6
Среднее	0,23	0,33	5,3	35,9	6,8

Примечание: КК_з – зольный коэффициент концентрации (отношение содержания элемента в золе гуминовых кислот к золе исходного торфа).

Отмечена любопытная закономерность. Торий-урановое отношение в торфе в среднем составляет 2,1, тогда как в гуминовых кислотах – 4,3. Это свидетельствует о том, что торий охотнее урана образует прочные соединения с гуминовыми кислотами. Учитывая, что выход урана во фракцию водорастворимых и легкогидролизуемых веществ существенно выше, чем тория, можно предположить, что значительная его часть находится в торфе в сорбированном виде в ионообменной форме, переходя в раствор под действием 4–5 % HCl.

Итак, результаты исследования торфов свидетельствуют, что даже в пробах с крайне низким содержанием урана (0,09–0,36 г/т) кластогенное вещество имеет второстепенное значение в его концентрировании. Дальнейшее накопление урана в процессе эволюции угольного пласта может быть обусловлено, главным образом, за счет инфильтрационных процессов, в основе которых лежит сорбционное концентрирование металла. Из этого следует, что в низко-, среднезольных бурых углях с разным содержанием урана в основном должна преобладать форма $U_{\text{орг}}$, а не $U_{\text{мин}}$.

Эти выводы подтверждаются данными по изучению углей различных месторождений Сибири. Сопоставив содержание урана в золе угля и в углевмещающих породах в различных месторождениях и бассейнах, можно сделать вывод, что роль органического вещества в накоплении урана в угле не менее значима, чем для торфа. Так, в золе угля разных месторождений Минусинского бассейна урана содержится в 3,3–4,2 раза больше, чем в углевмещающих породах (табл. 4.34). Аналогичные результаты получены и для других бассейнов и месторождений Сибири.

Среднее содержание урана в углях, золах углей и углевмещающих породах различных месторождений Минусинского угольного бассейна, г/т

Месторождение	A ^d	Содержание урана, г/т			Коэффициент накопления ²
		в угле	в золе угля ¹	в углевмещающей породе	
Бейское	11,8	2,8	23,7	7,1	3,3
Изыхское	20,5	4,0	19,5	4,6	4,2
Черногорское	14,6	1,4	10,3	2,5	4,1
Среднее для бассейна	17,6	3,1	17,6	4,9	3,6

Примечание: 1 – расчетное содержание на золу угля; 2 – отношение содержания в золе угля к содержанию в углевмещающей породе.

Приближенно долю органического вещества в накоплении урана можно оценить, используя уравнения регрессии, характеризующие зависимость содержания металла в угле и золе угля от зольности (рис. 4.19). Для Кузбасса она составляет в среднем около 42 %, для Минусинского бассейна – около 73 %.

Другой традиционно используемый метод для оценки роли органического и минерального вещества в накоплении элементов-примесей в углях – это изучение плотностных фракций. Для оценки роли органического вещества в накоплении урана в углях с околосларковым и нижесларковым его содержанием было выполнено разделение угля разного марочного состава на фракции по удельному весу и их изучение. Характеристика исходных проб приведена в табл. 4.35.

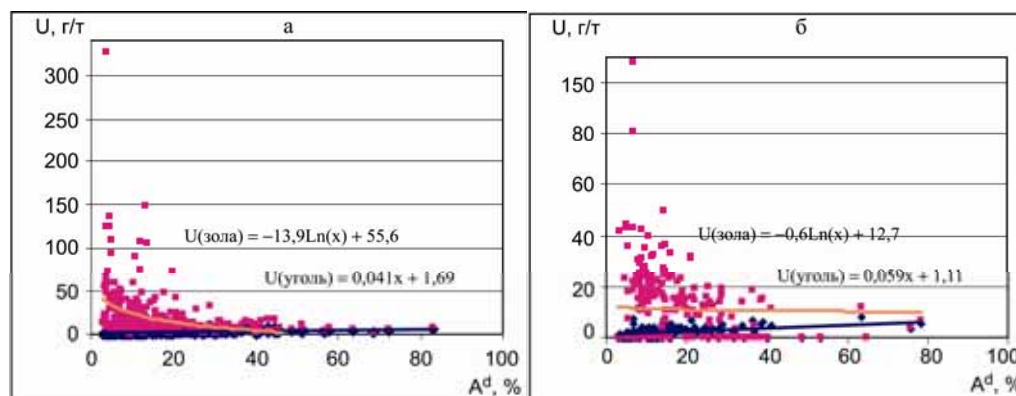


Рис. 4.19. Зависимость содержания урана в углях и золах углей Минусинского (а) и Кузнецкого (б) бассейнов от зольности.

Приведены уравнения регрессии

Содержание урана (г/т) и зольность (%) исходных проб угля

Элемент	Марка угля						
	1Б	Д	Ж	К	ОС	ОС	Т
U	2,5	2,2	0,49	0,95	1,6	3,1	1,0
A ^d , %	13,6	16,6	11,9	4,3	27,3	47,7	16,0

Примечание: A^d – зольность, %.

Изучение плотностных фракций показало, что в разных пробах распределение урана неоднотипно. В углях марки 1Б Талду-Дюргунского месторождения, марки Д Черногорского месторождения, марки К Сибиргинского месторождения и марки Т Араличевского месторождения основная масса металла (56,5–95,9 %) сосредоточена во фракциях с удельным весом менее 1,5 г/см³, а в углях марки Ж (Осиновское месторождение) и ОС (Ольжерасское месторождение) – в тяжелых фракциях. Эти данные интегрируют в себе разнообразные типы распределения металла по фракциям, описанные ранее (Юровский, 1968; Gluskoter et al., 1977 и др.).

Из полученных данных следует, что распределение урана по фракциям не зависит или почти не зависит от марочного состава угля. Даже в высокометаморфизованных углях марки Т основным носителем урана являются легкие фракции. Зато отчетливо видна зависимость распределения урана по фракциям от зольности исходной пробы. В высокозольном угле пласта XI (A^d = 47,7) более 88 % металла сосредоточено во фракциях >1,6 г/см³. В углях той же марки пласта IV–V, но зольностью 27,3 % в тяжелых фракциях, содержится лишь 65,4 % урана от его содержания в пробе.

Не установлена и взаимосвязь между распределением урана по фракциям и его содержанием в исходной пробе. При этом необходимо учитывать, что в данном случае речь идет лишь об околосларковых и нижекларковых содержаниях металла. Аномальные концентрации, образование которых во всех случаях обусловлено первоначальным накоплением урана на органическом веществе и условия концентрирования которых хорошо изучены, нами не рассматриваются. Исследования показывают, что в пробах с содержанием урана менее 1 г/т и в пробах с его содержанием более 2 г/т основным носителем металла могут быть как легкие, так и тяжелые фракции. Так в угле марки Ж с содержанием урана 0,49 г/т свыше 64 % металла сконцентрировано в тяжелой фракции, тогда как в углях марки К с содержанием урана 0,95 г/т 78,5 % от суммарного количества металла сосредоточено в легких фракциях. В углях марки Т, содержащих 1 г/т урана, также 66,5 % от его количества приурочено к легким фракциям.

Следовательно, в углях с фоновым уровнем накопления урана на его распределение по плотностным фракциям существенно не влияет степень преобразования углистого вещества (угольный метаморфизм). Главными факторами являются исходная зольность угля, определяемая фациальными

условиями угленакопления, и состав исходного кластогенного материала, определяемый особенностями петрофонда структур обрамления бассейна угленакопления и, реже, вулканогенными выпадениями.

Таким образом, при сохранении в целом общих закономерностей в распределении урана в углях, выделенных Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис (2001), в углях с околокларковым содержанием элемента возможны значительные вариации соотношения $U_{\text{СОРБ}}$ и $U_{\text{КЛАСТ}}$. В зависимости от условий формирования угольных пластов в них может преобладать уран как сорбированный на органическом веществе, так и в составе кластогенного материала.

Однако даже в органической массе угля уран может находиться не только в форме металлоорганических комплексов и в сорбированном виде, но и в микроминеральной форме. Как отмечает Я.Э. Юдович (Юдович, Кетрис, 2001), в углях с околокларковым и вышекларковым содержанием урана, минеральная его форма может быть результатом диагенетической трансформации $U_{\text{ОРГ}}$.

Приближенно оценить тип минерального вещества и его роль в накоплении урана можно с использованием методов химической деминерализации угля и с помощью радиографических методов.

В бурых углях велика роль сорбированных форм урана, простых и комплексных гуматов, извлекаемых из угля ацетатом аммония и концентрированной соляной кислотой (табл. 4.36).

Таблица 4.36

Выход урана и тория во фракции при ступенчатой деминерализации угля, %

Марка угля (месторождение)	Фракции	U	Th
1Б (Таловское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	31,1	13,1
	HCl	21,3	14,0
	HF	41,4	15,6
	HNO ₃	3,1	26,0
	остаток	3,1	31,2
1Б (Реженское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	30,2	16,5
	HCl	23,7	12,8
	HF	19,2	9,9
	HNO ₃	21,7	20,6
	остаток	5,1	40,1
1Б (Талду-Дюргунское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	< 0,1	5,2
	HCl	62,7	3,8
	HF	29,5	40,5
	HNO ₃	2,7	3,8
	остаток	30,5	46,6

Марка угля (месторождение)	Фракции	U	Th
2Б (Березовское)	уголь	н.д.	н.д.
	NH ₄ CH ₃ COO	н.д.	н.д.
	HCl	н.д.	н.д.
	HF	н.д.	н.д.
	HNO ₃	н.д.	н.д.
	остаток	н.д.	н.д.
2Б (Итатское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	11,7	15,4
	HCl	10,4	1,8
	HF	50,5	16,4
	HNO ₃	11,5	3,4
	остаток	16,0	62,9
СС (Сибиргинское)	уголь	100	100
	HCl	20,1	14,2
	HF	3,2	2,7
	остаток	76,7	83,1

Иногда значительное количество U связано с растворимыми в HF алюмосиликатами и силикатами.

Деминерализация 4 проб каменного угля путем его обработки концентрированной HCl и HF, в соответствии ГОСТ 29086–91 (ИСО 602–83), не привела к полному выщелачиванию урана. В золе остаточного угля, зольностью менее 1 %, в обоих случаях содержание урана превысило 100 г/т при его содержании в золе исходных проб 1,7 и 3,2 г/т, соответственно (табл. 4.37).

Таблица 4.37

Распределение урана в продуктах ступенчатой деминерализации угля

Характеристика продукта	Содержание U, г/т	
	Пласт XXX _{нп} (марка Д)	Пласт IV–V (марка ОС)
Исходный уголь	1,7	3,2
Зола исходного угля	8,6	25,9
Уголь после обработки HCl _{конц}	1,2	2,8
Зола остаточного угля после обработки HCl _{конц}	6,0	37,2
Остаток после выпаривания HCl	35,1	20,6
Уголь после обработки HF _{конц}	1,2	2,6
Зола остаточного угля после обработки HF _{конц}	104	210
Остаток после выпаривания HF	3,1	6,4

Характерно, что из угля марки Д пласта XXX_{НП} соляной кислотой выщелачивается существенно большее количество урана, чем из высокометаморфизованного угля марки ОС пласта IV–V, несмотря на то, что в первом случае его содержание в исходном угле почти вдвое ниже, чем во втором. Вероятно, в результате метаморфизма происходит уменьшение доли сорбированных форм металла за счет изменения структуры органического вещества, уменьшения его сорбционной способности и формирования аутигенных минералов.

Расчет баланса металла по продуктам деминерализации, рассчитанный для угля пласта IV–V, показал, что в результате деминерализации из угля было выщелочено 30,8 % металла (табл. 4.38). Это означает, что в растворимых в кислотах минералах и в сорбированной форме в угле содержалось не более 1/3 от общей массы урана в пробе. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что глинистые и другие алюмосиликатные минералы не являются основным носителем урана в зрелом каменном угле, так как обработка пробы плавиковой кислотой привела к выходу в раствор лишь 16 % металла. Обработка угля соляной кислотой обусловила переход в растворенное состояние лишь 14,8 % от общего количества урана. Это указывает на небольшой процент сорбированного на органическом и минеральном веществе металла и незначительную роль в его накоплении карбонатов и неустойчивых к воздействию концентрированной HCl силикатов (цеолиты, хлорит и др.).

Таблица 4.38

Распределение урана в продуктах ступенчатой деминерализации угля пласта IV–V

Характеристика продукта	Выход фракций, %	Содержание U, г/т	Выход U во фракцию, %
Исходный уголь	100	3,2	100
Уголь после обработки HCl _{конц}	97,7	2,8	85,2
Остаток после выпаривания HCl	2,3	20,6	14,8
Уголь после обработки HF _{конц}	81,7	2,6	66,2
Остаток после выпаривания HF	8,0	6,4	16

В остаточном деминерализованном угле уран может концентрироваться либо в устойчивых к действию кислот акцессорных минералах, либо в металлоорганических соединениях. Учитывая, что в данной пробе большая часть металла содержится в тяжелой фракции угля, более вероятным представляется нахождение его в составе урансодержащих акцессориев.

Исследование зольного остатка этой пробы на электронном микроскопе показало наличие в нем многочисленных зерен циркона, монацита и ксенотима. Причем если циркон нередко имеет вид аллотигеенных обломков, то монацит и ксенотим отличаются отчетливо выраженным аутигенным характером выделений.

Аналогичные результаты получены группой американских исследователей, изучивших 10 проб углей разной степени зрелости и из разных ме-

сторождений и бассейнов США с использованием другой методики ступенчатого выщелачивания (Finkelman et. al., 1990). По их данным, из углей низкой степени углефикации (бурые угли и лигниты) солянокислой вытяжкой извлекается 40–60 % урана, а из каменных углей – не более 18 %. 48 % HF выщелачивает 26–27 % металла в первом случае и не более 23 % – во втором. Эти результаты позволили им сделать вывод о преимущественном нахождении урана в низкокзрелых углях в виде хелатов, около 25 % в силикатах или, в меньшей степени, в оксидах. Не извлекаемый кислотами уран во всех углях предположительно связан с цирконами. Заметим, что в водную и ацетатную вытяжку уран почти не извлекается во всех случаях, кроме одного. Это дает основание для заключения, что в неокисленных углях роль физически сорбированных форм урана незначительна.

Одним из наиболее надежных и наглядных методов оценки форм нахождения урана в углях является метод f-радиографии, широко применяемый для изучения характера распределения и уровней накопления урана в горных породах и минералах. Этот метод не получил широкого распространения в практике изучения углей в связи с определенными техническими сложностями его осуществления.

Радиографические исследования показали, что основная масса урана в углях с низкими (околокларковыми) его содержаниями представлена рассеянной формой. Наиболее типичны равномерно рассеянные треки, но встречается и иное распределение треков. На рис. 4.20 представлены различные типы распределения урана в углях на примере пласта *Двухаршинный* Минусинского бассейна, пластов I и III Кузнецкого бассейна.

Как видно на фотографиях (рис. 4.20, а), в углях пластов I и *Двухаршинный* преобладает равномерное рассеяние атомов урана, но встречаются и одиночные скопления («звезды»), свидетельствующие о наличии в угле урансодержащих аксессуариев (рис. 4.20, б). Кроме того, отмечаются одиночные участки неравномерного скопления треков (рис. 4.20, в), реже – микропрожилковые выделения, указывающие на постдиагенетическое перераспределение элементов в угольной матрице. Как правило, они приурочены к верхней части пласта, обогащенной ураном.

В углях пласта III в целом преобладает также равномерное рассеяние U. Однако в верхней части пласта, особенно в зоне прикровельного обогащения угля, установлен своеобразный тип распределения U, напоминающий сетчатые микропрожилковые выделения. Эти участки выглядят в виде цепочек треков индуцированного деления атомов урана (рис. 4.20, г), приуроченных, вероятно, к ослабленным проницаемым зонам, вследствие нарушения сплошности органической массы угля в процессе диагенеза (трещины синерезиса). Такая картина распределения треков позволяет предполагать постседиментационное накопление и перераспределение урана, особенно ярко проявленное в прикровельной зоне. Здесь же встречаются скопления треков в виде линейных зон (рис. 4.20, д). Наконец, в одном овальном участке поперечником около 1,0 мм (вероятно, фосфатное включение?) встречены неправильные субизометричные скопления треков с весьма высокой плотностью (рис. 4.20, е). Форма таких пятен, плотность треков и характер

их распределения позволяют предполагать сорбционную природу накопления металла. По простиранию фосфатный (?) ураноносный участок граничит с линейными зонами скопления трекков (рис. 4.20, д).

Следовательно, радиографические исследования свидетельствуют о преимущественно равномерно рассеянном распределении урана в угле с околочларковым его содержанием. Скопления урана в виде «звезд» распространены ограниченно и имеют второстепенное значение в балансе металла.

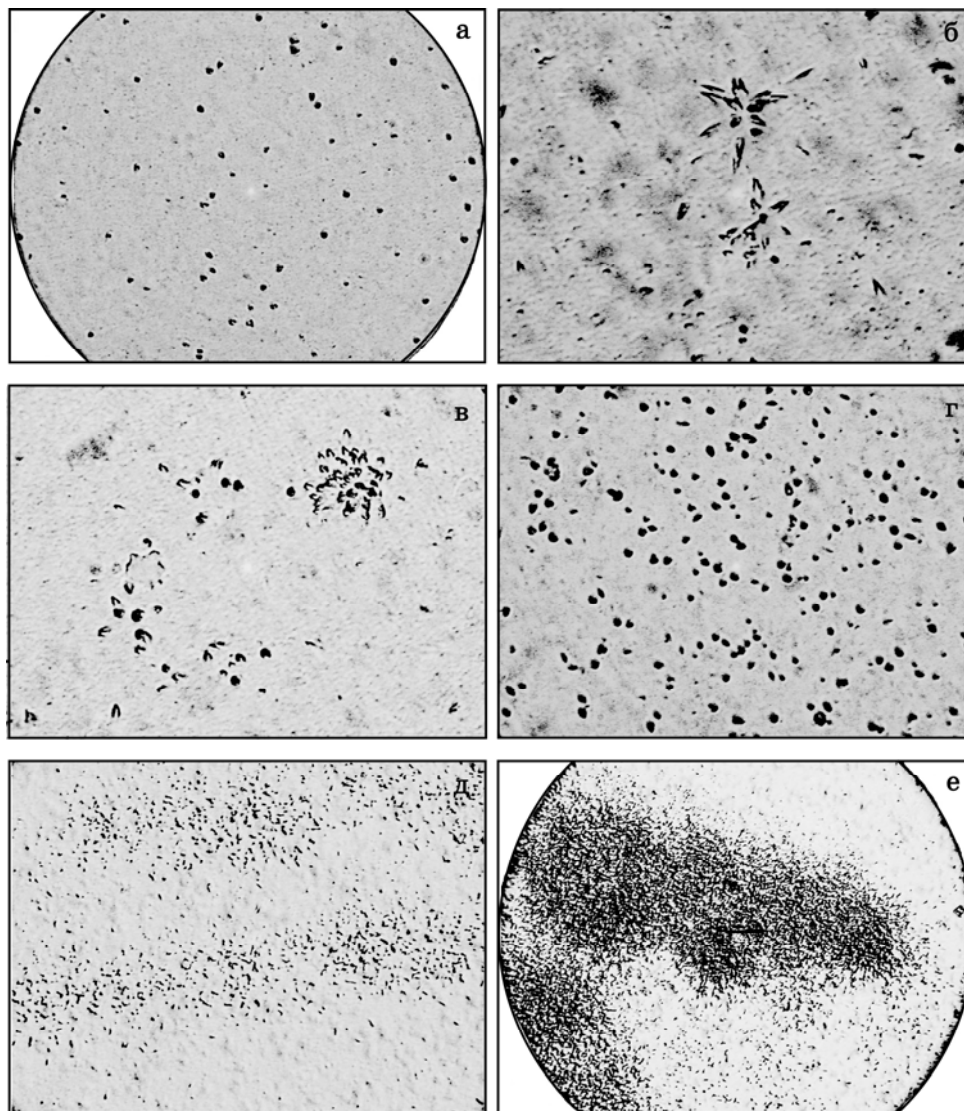


Рис. 4.20. Характер распределения урана в углях (по данным f -радиографии).

Лавсановый детектор:

- а* – пласт Двухаршинный. Равномерное распределение. Увеличение 150 X;
- б* – пласт Двухаршинный. Включения урансодержащих акцессориев («звезды»). Увеличение 300 X;
- в* – пласт I. Включения урансодержащих акцессориев («звезды») с зоной обогащения ураном. Увеличение 300 X;
- г* – пласт III. Сетчатое распределение урана. Увеличение 250 X;
- д* – пласт III. Линейные зоны обогащения ураном. Увеличение 100 X;
- е* – пласт III. Скопление трекков над фосфатом. Увеличение 100 X

В то же время метод f-радиографии не позволяет идентифицировать минералы микро- и нанометровой размерности. Приблизительно оценить роль урансодержащих микро- и наноминералов в концентрировании урана в углях позволяет сопоставление результатов нейтронно-активационного анализа (МЗН) и данных f-радиографии. Содержание урана в шлифах, определенное как по традиционной методике f-радиографии (Флеров, Берзина, 1979), так и с использованием метода сравнения (Сарнаев, Рихванов, 1991) всегда оказываются ниже, чем получаемые другими аналитическими методами. Примером могут служить исследования содержания урана методом f-радиографии и перлово-люминесцентным методом в углях Донбасса, выполненные И.П. Сергеевым и др. (1984). Среднее содержание в 34 пробах угля, определенное методом f-радиографии, составило 0,22 г/т, а перлово-люминесцентным – 1,6 г/т.

Причина таких различий кроется в невозможности учета вклада микро- и наноминералов и кластеров в общий баланс металла из-за ограниченной разрешающей способности используемого лавсанового детектора. Сравнив результаты весьма точного метода запаздывающих нейтронов с пределом обнаружения урана 0,1 г/т и данные f-радиографии, можно оценить вклад недиагностируемых микровключений в общий баланс металла в пробе. Согласно полученным результатам, до 70 % урана в каменных углях может быть связано с минеральными микровключениями и кластерами (табл. 4.39).

Таблица 4.39

Оценка доли микроминеральных форм нахождения урана на основании сопоставления данных прямого определения методом f-радиографии и МЗН

Номер пробы	Марка угля	A ^d , %	Содержание урана, г/т		Расхождение, %
			по данным МЗН	по данным f-радиографии	
А6642	2Б	11,2	0,5	0,5	0
2090	3Б	23,4	6,2	3,3	47
2036	Д	8,4	0,8	0,5	27
Си60401	К	21,5	3,8	1,3	66
Си60501	К	4,0	1,1	0,97	12
Си60601	К	4,0	1,1	0,83	25
Си60701	К	5,1	0,74	0,33	55
Си62001	К	4,7	2,2	0,9	59
Си62601	К	3,3	1,1	0,4	64
Си62901	К	3,9	2,0	0,64	68
Си617801	ОС	18,9	1,8	0,88	51
Гор0105	А	н.о.	0,3	0,3	0
Гор0122	А	5,2	1,1	0,61	45
Гор0123	А	1,4	0,3	0,3	0

Итак, во всех типах углей органическое вещество играет важную роль в концентрировании урана. В низкочольных углях и в углях, обогащенных ураном, органическое вещество является основным его носителем. В высокочольных углях с околокларковым содержанием урана и в углях с нижекларковым его содержанием может преобладать минеральная форма его нахождения.

На ранних стадиях углеобразования в большинстве нормальночольных углей основная масса урана концентрируется в органическом веществе в форме прочных комплексных гуматов и в сорбированном виде. В процессе углефикации в связи с изменением структуры органического вещества, происходит изменение соотношения форм нахождения урана. Возрастает роль минеральных форм его нахождения, главным образом за счет новообразованных аксессуарных минералов (циркон, монацит, апатит, ксенотим и др.). Главные золообразующие алюмосиликатные и карбонатные минералы (каолинит, гидрослюда, сидерит и др.) имеют второстепенное значение в концентрировании урана в углях.

Торий

Условия накопления тория в угольных пластах изучены слабо. В более ранних работах было показано, что торий в основном связан с минеральным веществом углей. Этот вывод сделан на основании изучения плотностных фракций угля и продуктов его гидрогенизации (Gluskoter et. al., 1977; Filby et. al., 1977; и др.). Однако уже в те годы было выдвинуто предположение, что торий имеет связь с органическим веществом угля (Рязанова, Катапурин, 1976; Kuhn et. al., 1978).

Первой, и на настоящее время наиболее детальной работой, в которой на основе методов электронной микроскопии сделана попытка оценить роль минерального вещества в балансе тория в углях, стал известный труд американского исследователя Р.Б. Финкельмана (Finkelman, 1981). Им установлено, что основным концентратором тория в углях является монацит. В меньших количествах он присутствует в ксенотиме и цирконе. Выявлено одно зерно редкоземельного торийсодержащего фосфата, точнее не диагностированное. Кроме того, некоторое количество металла связано, вероятно, с глинами. На примере пласта *Вайнесбург* Р.Б. Финкельман показал, что, в принципе, тория, заключенного в монаците, достаточно для обеспечения его содержания в угле, не привлекая другие источники. Однако это заключение, на наш взгляд, наиболее уязвимо для критики. И не только потому, что в углях всегда присутствуют и другие торийсодержащие минералы, но и потому, что использованная им цифра для расчета (3,5 % Th) вероятно завышена. Это следует и из опубликованных Р.Б. Финкельманом материалов и из характеристики аутигенного монацита, хорошо изученного в различных регионах мира (Некрасова, Некрасов, 1983). Вероятнее всего, что содержание тория в аутигенном монаците из углей не превышает 1–2 %.

В этом случае в пласте *Вайнсбург* от 25 до 60 % металла должно быть связано с другими его носителями. Такими носителями могут быть как другие минеральные фазы, так и органическое вещество.

Как показали С. Палмер и Р. Филби (Palmer, Filby, 1984), изучавшие каменные угли Огайо, что хотя содержание тория коррелирует с количеством глинистого вещества, но фактически он находится в них в микроминеральных фазах пелитовой размерности (в редкоземельных фосфатах и цирконе).

Б.Н. Хоментовский и др. (1993), исследуя радиоактивность Уртуйского бурогоугольного месторождения, установили, что торий в углях присутствует в связи с мелкими зёрнами монацита и апатита.

Однако такие простые схемы распределения тория в углях требуют объяснения фактов аномального его накопления в низко-, среднезольных углях, в торфах и легких фракциях угля. В золах отдельных углей и торфов содержание тория может достигать 100–300 г/т.

Болгарские исследователи, изучая геохимию верхнепалеогенового бурогоугольного месторождения «Бобов Дол», отдали предпочтение элементно-органической форме нахождения тория (Vassilev et. al., 1994).

По мнению Я.Э. Кизильштейна и С.В. Левченко (1995), «...преимущественное концентрирование тория в минеральных компонентах углей не исключает связи некоторой части элемента с органическим, вернее всего гелифицированным веществом, что доказывается его высокой концентрацией в золе низкзолных углей». В изученных трех пробах углей Донецкого бассейна в малозольной разности ($A^d = 9,5\%$) с органическим веществом связано 85,9% Th, тогда как в более зольных углях ($A^d = 24,4\%$) – лишь 16%. В глинистых минералах содержится 14,1% и 84% тория, соответственно (Кизильштейн и др., 1989).

Я.Э. Юдович, анализируя особенности геохимии тория в углях, заметил, что поскольку зольные кларки тория превышают его содержание в глинах, это требует присутствия части тория в угле в форме $Th_{ОРГ}$ (Юдович и др., 1985).

Согласно данным И.В. Рязанова и Г.Г. Катапурина (1976), в угле пласта *Мощный* Печерского бассейна помимо кластогенного присутствует сорбционный и даже биогенный торий в следующих соотношениях: $Th_{СОРБ} : Th_{ТЕР} : Th_{БИО} = 1 : 1,6 : 0,3$. Я.Э. Юдович (1985), комментируя эту работу, заметил, что при низкой терригенной зольности угля доля тория, связанного с органическим веществом, может даже превысить долю Th минерального.

Экспериментальные исследования В.А. Ковалева и В.А. Генераловой (1969) доказали возможность связывания тория гуминовыми кислотами торфов. Наилучшие условия для осаждения тория на торфе реализуются при pH 7–8, в целом не характерной для торфяников. Этим, возможно, объясняется приуроченность повышенных содержаний тория к средне-, высокозольным углям.

Таким образом, анализ опубликованных материалов по формам нахождения тория в углях позволяет заключить, что в общем случае преобладают

минеральные формы его нахождения, главным образом поступающие в составе терригенной примеси. При этом не отрицается возможность связи некоторой, иногда значительной, доли валового содержания металла с органическим веществом.

Изучение содержания тория в углях и золах углей Сибири позволяет предполагать важную роль как минерального, так и органического вещества в его накоплении.

Таблица 4.40

Среднее содержание тория в углях, золах углей и углевмещающих породах различных месторождений Минусинского угольного бассейна, г/т

Месторождение	A ^d	Содержание тория, г/т			Коэффициент ² накопления
		в угле	в золе угля ¹	в углевмещающей породе	
Бейское	11,8	2,4	20,3	8,5	2,4
Изыхское	20,5	3,5	17,0	5,2	3,3
Черногорское	14,6	2,6	17,8	4,6	3,9
Среднее (для бассейна)	17,6	3,1	17,6	6,4	2,8

В табл. 4.40 приведены средние содержания тория в углях, золах углей и углевмещающих породах основных промышленных месторождений Минусинского бассейна, а также коэффициент концентрации элементов в золе угля по отношению к углевмещающей породе. Из таблицы хорошо видно, что золы углей в 3–4 раза больше обогащены торием, чем вмещающими породами. Следовательно, накопление тория в угле за счет кластогенного вещества терригенной природы не является определяющим, а имеет подчиненное значение. Вероятно, в данном случае более значительна роль концентрационной функции органического вещества.

Приблизительно долю органического вещества в концентрировании элемента можно оценить на основании уравнений регрессии, приведенных на рис. 4.21.

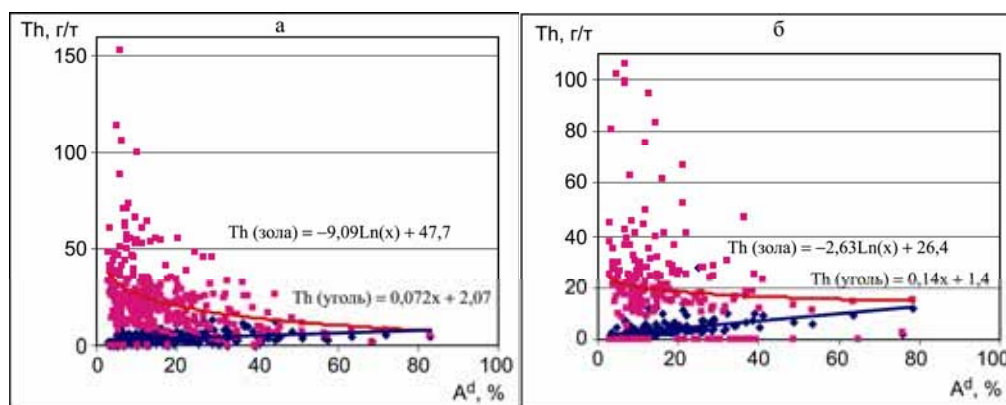


Рис. 4.21. Зависимость содержания тория в углях и золах углей Минусинского (а) и Кузнецкого (б) бассейнов от зольности. Приведены уравнения регрессии

Условно приняв, что угли с зольностью 2 % содержат лишь органическую золу, можно рассчитать, что в углях Минусинского бассейна при средней зольности 17,6 % в среднем около 65 % тория связано с органическим веществом. Этот довольно приближенный расчет хорошо согласуется с данными о содержании тория в углях, золах углей и углевмещающих породах. Для Кузбасса эта величина составляет около 40 %. Однако это не означает, что в каменных углях от 40 до 65 % тория содержится в органических соединениях. Более вероятно, что накопившийся на органическом веществе на ранних этапах углеобразования торий затем, в процессе углефикации в результате изменения структуры органического вещества, был высвобожден и вошел в состав новообразованных микро- и наноминеральных фаз.

Для проверки этого предположения было выполнено изучение группового состава торфов, бурых и каменных углей, а также проведены электронно-микроскопические исследования каменных углей.

Групповой состав изучен в 9 пробах верхового и низинного торфа Западной Сибири. Изучены пробы с разной зольностью, степенью разложения и разными условиями образования. Зольность 5 исходных проб торфа и содержание в них тория показаны в табл. 4.41.

Таблица 4.41

Содержание тория и зольность исходных проб торфа, бурого и каменного угля

Элемент	Содержание элементов, г/т						
	679-2	397-9	397-11	817-5	902	Пер-437	2046Д
Th	0,37	0,21	0,44	1,1	0,32	0,93	0,65
A ^d , %	1,4	2,0	4,3	5,6	8,3	20,5	4,3

Примечание: Месторождения торфа: 679-2 – Полуденовское; 379-9 и 379-11 – Васюганское; 817-5 – Березовая Грива; 902 – Гусевское. Месторождения угля: Пер-437 – бурый уголь, Канско-Ачинский бассейн; 2046Д – каменный уголь, Минусинский бассейн.

Анализ данных, приведенных в табл. 4.42, свидетельствует, что основными концентраторами тория в торфе являются гуминовые кислоты и остаточные фракции, состоящие из негидролизующего 4–5 % HCl лигниноцеллюлозного остатка и минерального вещества. Доля тория, приходящаяся на остаточную фракцию, изменяется от 20,9 до 46,1 %, а коэффициент накопления его во фракции по отношению к исходному торфу – от 1,3 до 2,1. Наибольший выход металла в эту фракцию характерен для малозольного слаборазложившегося верхового торфа.

Выход тория во фракции группового состава торфа

Групповой состав торфа	Выход фракций, %	Содержание Th, г/т	Выход Th во фракции, %
679-2 (Полуденовское)			
Исходный торф	100	0,37	100
Бензольный битум	7,5	<0,01	0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	38,6	0,043	4,4
Гуминовые кислоты	16,7	1,12	50,2
Фульвокислоты	15,2	0,302	12,3
Нерастворимый остаток	22,0	0,56	33,0
397-9 (Васюганское-9)			
Исходный торф	100	0,21	100
Бензольный битум	2,8	<0,01	<0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	52,5	0,016	4,0
Гуминовые кислоты	12,6	0,64	38,2
Фульвокислоты	10,6	0,24	11,7
Нерастворимый остаток	21,5	0,46	46,1
397-11 (Васюганское-11)			
Исходный торф	100	0,44	100
Бензольный битум	5,0	0,005	0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	33,0	0,066	5,0
Гуминовые кислоты	33,4	0,91	69,1
Фульвокислоты	8,6	0,01	0,2
Нерастворимый остаток	20,0	0,56	25,6
817-5 (Березовая Грива)			
Исходный торф	100	1,1	100
Бензольный битум	3,1	<0,01	0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	46,0	0,18	7,5
Гуминовые кислоты	15,5	3,7	52,3
Фульвокислоты	20,1	0,98	18,0
Нерастворимый остаток	15,3	1,6	22,2
902 (Гусевское)			
Исходный торф	100	0,32	100
Бензольный битум	1,7	0,017	0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	40,6	0,011	1,2
Гуминовые кислоты	26,1	0,78	70,6
Фульвокислоты	19,5	0,11	7,3
Нерастворимый остаток	12,1	0,55	20,9

В гуминовых веществах (гуминовых и фульвокислотах) сосредоточено от 49,9 до 77,9 % от общей массы тория в торфе. Наибольший выход металла в эту фракцию характерен для проб низинного хорошо разложившегося торфа с зольностью 5,6–8,3 %. Гуминовые вещества являются основным концентратором тория в торфе. Его содержание в золе гуминовых кислот достигает 368 г/т, составляя в среднем 136 г/т (табл. 4.43). Коэффициент концентрации во фракции гуминовых кислот по отношению к торфу изменяется от 2,1 до 3,4. Зольный коэффициент концентрации достигает 21,5. Все это убедительно свидетельствует об избирательном накоплении тория на гуминовых веществах в процессе торфообразования.

Таблица 4.43

Содержание тория в торфах, золе торфов и в извлеченных из них гуминовых веществах

Месторождение	Содержание тория, г/т				КК _з
	Торф	ГК	Зола торфа	Зола ГК	
Полуденовское	0,37	1,12	13,1	61,1	4,7
Васюганское-9	0,21	0,64	9,7	107	11,0
Васюганское-11	0,44	0,91	6,3	64,9	10,3
Березовая Грива	1,1	3,7	17,1	368	21,5
Гусевское	0,32	0,78	3,6	66,0	18,3
Среднее	0,49	1,43	10,0	136	13,6

Примечание: КК_з – зольный коэффициент концентрации (отношение содержания элемента в золе гуминовых кислот к золе исходного торфа).

Во фракцию водорастворимых и легкогидролизуемых веществ выделяется от 1,2 до 7,5 % тория от его суммарного содержания в пробах. В битумах концентрируется ничтожная доля металла, не более 0,1 %. Следовательно, в торфе не только концентратором, но и основным носителем тория являются гумусовые кислоты (ГК + ФК), на которые приходится более половины массы металла в изученных пробах. Остаточные фракции также являются концентратором тория, но как носитель они имеют подчиненное значение. В составе остаточной фракции торий может присутствовать как в минеральной форме, так и в неминеральной, входя в состав нерастворимых в NaOH гуминов.

Из данных, полученных в ходе эксперимента, можно сделать заключение, что на стадии торфонакопления роль минеральной формы нахождения тория в углях существенно уступает роли органического вещества. В органическом веществе сосредоточено от 50 до 78 % от общей массы тория в изученных пробах торфа.

Следует отметить, что изученный нами торф сформировался в более суровых климатических условиях, чем исходное вещество углей. Однако общая тенденция возрастания степени разложения торфа, а следовательно и

роли гуминовых веществ в торфяной массе при изменении климатических условий от субарктических к тропическим позволяет предполагать и возрастание роли органического вещества в накоплении тория в более теплом климате позднего палеозоя и мезозоя по сравнению с современным климатом Западной Сибири.

В изученной пробе бурого угля марки 2Б с гумусовыми кислотами связано 76 % тория, а с остаточным углем – лишь 23,7 % (табл. 4.44). При этом роль битумов в концентрировании металла незначительна и составляет лишь 0,3 % от его массы в пробе. Учитывая, что исходная проба имеет достаточно высокую зольность (20,5 %) и низкое содержание металла (0,93 %), можно заключить, что и на буроугольной стадии органическое вещество может быть основным концентратом и носителем тория.

Таблица 4.44

Выход тория во фракции группового состава бурого угля Латынцевского месторождения Канско-Ачинского бассейна

Групповой состав угля	Выход фракций, %	Содержание Th, г/т	Выход Th во фракции, %
Исходный уголь	100	0,93	100
Спиртотолуольный экстракт (битум)	1,0	< 0,01	0,3
Гуминовые кислоты	57,6	0,26	9,7
Фульвокислоты	3,4	30,4	66,3
Остаточный уголь	38,0	0,96	23,7

Эти данные показывают, что торий чаще всего может быть связан с органическим веществом не только в малозольных (Кизильштейн, Левченко, 1995), но и в средnezольных углях. При этом и в торфах и в буром угле торий не просто физически сорбируется на органическом веществе, а образует прочные металлоорганические комплексы. На это указывает сравнительно небольшой выход Th во фракцию легкогидролизуемых веществ, получаемую при обработке пробы торфа 4–5%-м раствором HCl, и в ацетатную вытяжку при обработке проб бурых углей (табл. 4.45).

Таблица 4.45

Выход урана и тория во фракции при ступенчатой деминерализации угля

Марка угля (месторождение)	Фракции	U	Th
1Б (Таловское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	31,1	13,1
	HCl	21,3	14,0
	HF	41,4	15,6
	HNO ₃	3,1	26,0
	остаток	3,1	31,2

Марка угля (месторождение)	Фракции	U	Th
1Б (Реженское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	30,2	16,5
	HCl	23,7	12,8
	HF	19,2	9,9
	HNO ₃	21,7	20,6
	остаток	5,1	40,1
1Б (Талду-Дюргунское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	<0,1	5,2
	HCl	62,7	3,8
	HF	29,5	40,5
	HNO ₃	2,7	3,8
	остаток	30,5	46,6
2Б (Березовское)	уголь	н.д.	н.д.
	NH ₄ CH ₃ COO	н.д.	н.д.
	HCl	н.д.	н.д.
	HF	н.д.	н.д.
	HNO ₃	н.д.	н.д.
	остаток	н.д.	н.д.
2Б (Итатское)	уголь	100	100
	NH ₄ CH ₃ COO	11,7	15,4
	HCl	10,4	1,8
	HF	50,5	16,4
	HNO ₃	11,5	3,4
	остаток	16,0	62,9
СС (Сибиргинское)	уголь	100	100
	HCl	20,1	14,2
	HF	3,2	2,7
	остаток	76,7	83,1

Роль гумусовых кислот в концентрировании тория сохраняется вплоть до окончательного их превращения в нерастворимые в NaOH комплексы. Об этом свидетельствует необычайно высокое его содержание в остаточных гумусовых кислотах, извлеченных из каменного угля марки Д (табл. 4.46). Выход гуминовых веществ (ГК+ФК) здесь составляет лишь 0,6 %, но содержание тория в них достигает 30,8 г/т, что при их зольности около 1 % превышает 300 г/т золы. Поэтому, несмотря на низкий выход гуминовых веществ, на них приходится 28,5 % от суммарного содержания тория в пробе.

Таким образом, полученные нами данные по распределению тория в групповом составе торфов и углей показывают, что гуминовые вещества являются его основным концентратором и носителем, вплоть до полного их исчезновения в связи с конденсацией и вхождением в структуру угля.

Таблица 4.46

Выход тория во фракции группового состава угля марки Д
Черногорского месторождения Минусинского бассейна

Групповой состав угля	Выход фракций, %	Содержание Th, г/т	Выход Th во фракции, %
Исходный уголь	100	0,65	100
Спиртотолуольный экстракт (битум)	4,7	0,018	0,1
Гуминовые и фульвокислоты	0,6	30,8	28,5
Остаточный уголь	94,7	0,49	71,4

Дальнейшая история преобразования органического вещества сопровождается потерей активных функциональных групп, высвобождением связанных с ними металлов и формированием самостоятельных минеральных фаз.

Для приближенной оценки форм нахождения тория в каменном угле проведена ступенчатая деминерализация проб углей марки Д, К и ОС (табл. 4.47).

Таблица 4.47

Распределение тория в продуктах ступенчатой деминерализации угля

Характеристика продукта	Содержание Th, г/т		
	Пласт I (марка К)	Пласт XXX _{НП} (марка Д)	Пласт IV–V (марка ОС)
Исходный уголь	1,1	2,7	11,5
Зола исходного угля	9,6	16,2	53,9
Уголь после обработки HCl _{конц}	1,2	1,6	10,1
Зола остаточного угля после обработки HCl _{конц}	12	10	51,7
Остаток после выпаривания HCl	1,6	32	32,9
Уголь после обработки HF _{конц}	1,3	1,4	11,7
Зола остаточного угля после обработки HF _{конц}	304	136	641
Остаток после выпаривания HF	н.д.	3,3	2,7

Содержание тория в исследованных пробах изменяется от 1,1 до 11,5 г/т, следовательно они представляют угли с нижекларковыми, кларковыми и надкларковыми уровнями его накопления.

В первом случае обработка относительно малозольного, бедного торием угля марки К концентрированной HCl и HF не привела к выщелачиванию этого металла вместе с другими золообразующими компонентами и в остаточном малозольном продукте ($A^d = 0,4\%$) его содержание превысило 300 г/т золы. Это свидетельствует, что торий в данной пробе содержится в устойчивых к воздействию сильных кислот соединениях. Такими соединениями могут быть фосфаты редких земель и иттрия, циркон, установленные при электронно-микроскопическом изучении золы остаточной фракции, а также металлоорганические комплексы.

Во втором случае уголь пласта XXX_{НП} (марка Д) при обработке его концентрированной HCl потерял около 40 % от массы содержавшегося в нем тория. В солянокислом экстракте содержание тория достигло 32 г/т сухой массы. Последующая обработка пробы угля плавиковой кислотой не привела к переходу металла в раствор. Содержание тория в золе деминерализованного угля при зольности остаточной фракции около 1 % составило 136 г/т. Значительный вынос тория из угля при обработке проб соляной кислотой может быть обусловлен его нахождением в карбонатах редких земель и в сорбированном виде на органическом и минеральном веществе. Во всяком случае, в экстракт переходит кроме тория значительное количество легких лантаноидов.

Обработка угля марки ОС (пласт IV–V) концентрированной HCl обусловила извлечение лишь 8 % тория, а последующая обработка HF – еще 3 %. Такие незначительные потери металла объясняются нахождением тория в кислотоустойчивых минералах (фосфатах редких земель, цирконе) и, отчасти, в металлоорганических комплексах.

Многоступенчатое выщелачивание Th из угля слабым раствором соляной кислоты не привело к сколько-нибудь заметному переходу металла в раствор, что свидетельствует о незначительной роли сорбированных форм и карбонатных минералов в его концентрировании.

Электронно-микроскопические исследования подтверждают эти выводы. И хотя использованная методика исследования не позволила выявить факт нахождения тория в аксессуарных фосфатах редкоземельных элементов из-за относительно низкого его содержания, но наличие значимой корреляции с лантаноидами позволяет считать РЗЭ-фосфаты основным носителем и концентратом тория в каменных углях.

Обоснование преимущественно минеральной формы нахождения тория в каменных углях требует объяснения фактов отчетливого обогащения торием золы малозольных углей и золы легких фракций угля.

Содержание тория в золе легких фракций во всех без исключения исследованных нами пробах значительно (в 2–4 раза) выше, чем в золе тяжелых. Это указывает на избирательное накопление тория органическим веществом угля. Расчеты показывают, что легкие фракции (<1,5 г/см³) содержат от 10 до 93 % от массы тория в угле. При этом максимум приходится на бедные торием зольные низкокзрелые бурые угли марки Б1 и низкзольные угли марки К, а минимум – на высокзольные угли марки ОС. Приведенные в таблице данные указывают на отсутствие зависимости содержания элемента во фракциях от марочного состава угля.

Приуроченность тория к легким фракциям угля и одновременно минеральная форма его нахождения не противоречат друг другу, а отражают эволюцию изменения форм концентрирования тория. На ранних этапах углеобразования основная масса тория в низко-, среднезольных торфах накаплива-

лась в гуминовых веществах, в связи с чем приуроченность основного количества тория к органической массе угля вполне естественна. В процессе созревания угля происходила смена формы нахождения тория, но из-за его низкой миграционной способности формирование минералов происходило непосредственно на месте. Малые размеры минералов и их нахождение в порах и микротрещинах не позволяют отделить их от органической массы в процессе традиционного гравитационного разделения угля на фракции.

По данным кластерного анализа, торий геохимически наиболее близок к танталу, легким и средним лантаноидам, алюминию, рубидию, иттрию, что позволяет предполагать его накопление не только в фосфатах, а также и в алюмосиликатах (слюдах и каолините). Однако последние, судя по результатам ступенчатой деминерализации угля, имеют подчиненное значение.

В целом для тория в углях характерна высокая значимая положительная корреляционная связь с зольностью. Для золы угля отмечается либо слабовыраженная отрицательная связь тория с зольностью (Арбузов и др., 2000), либо отсутствие значимых связей (Арбузов и др., 2003). Первое указывает на преимущественное его накопление в органическом веществе, а второе – на сопоставимую роль органического и минерального вещества в его концентрировании.

Такой характер связей позволяет предположить, что накопление тория в органическом веществе происходило в значительной степени благодаря разложению в агрессивной среде торфяника кластогенного материала. Более подвижные золообразующие элементы выносились за пределы залежи, либо были использованы растениями торфообразователями, а элементы-гидролизаты как малоподвижные накапливались в кислой среде. Процесс миграции элементов происходил и на стадии диагенеза и катагенеза, о чем свидетельствует формирование поздних карбонатных и кремнистых конкреций, микропрожилков карбонатов, сидеритовых кластических даек и т. п. Этим можно объяснить приуроченность повышенных содержаний тория в золе к среднезольным углям. В малозольных углях недостаточно исходного минерального вещества для накопления высоких концентраций тория, а в высокзольных из-за повышенной щелочности снижается интенсивность разрушения кластогенного материала. Заметим, что этот механизм не исключает поступления тория в торфяник в растворенном состоянии или в виде коллоидов с поверхностными и грунтовыми водами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что торий в низко-, среднезольных углях Сибири на ранних стадиях углеобразовательного процесса концентрируется преимущественно в органическом веществе. Концентратором тория в торфе и буром угле являются гумусовые кислоты. В процессе углефикации происходит изменение формы нахождения тория с образованием его собственных минеральных фаз. Основными минералами-концентраторами тория в каменных углях являются редкоземельные фосфаты и другие акцессорные минералы.

Почвы

Почва – сложная полидисперсная система, в составе которой можно выделить (Титаева, 2000): 1) обломки минералов горных пород; 2) глинистые минералы; 3) гумус; 4) пленки-гели, покрывающие почвенные частицы и состоящие из гидроокислов Fe, Al, Mn, кремнекислоты, органического вещества, различных солей; 5) живые корни растений; 6) почвенная фауна и микроорганизмы; 7) почвенные растворы; 8) почвенные газы. Радионуклиды находятся во всех компонентах почвы, но в разных концентрациях и соотношениях.

Наиболее доступны для растений радионуклиды, находящиеся в почве в растворенном виде. Растения могут извлекать радионуклиды и из твердой фазы. Кислые корневые выделения растений способны растворять относительно подвижные формы радионуклидов, связанные в минерально-обломочной фракции почв и растворимые в слабых кислотах (Титаева, 2000). Сорбция на гумусовом веществе с последующим переходом в необменные формы делает радионуклиды слабодоступными для растений. На тех почвах, где радиоактивные элементы прочно связаны в гумусовых горизонтах, наблюдается снижение коэффициента накопления растениями радионуклидов.

4.3.5. Условия миграции и концентрирования урана и тория в осадочном процессе. Месторождения урана и тория в осадочных породах

Как следует из анализа содержаний уран и тория в различных типах пород, в литогенезе проявлены различные процессы, способные привести как к концентрированию, так и к выносу урана и, в меньшей степени, тория из горных пород.

Особую роль в процессах сингенетического и эпигенетического накопления радиоактивных элементов в зоне гипергенеза играет сорбция. Сорбционный способ накопления урана в фосфате кальция настолько очевиден, что почти никогда не вызывает сомнения. Другое дело алюмосиликаты и титанистые вещества. Встречающиеся вместе с ними минералы урана нередко заслоняют собой гораздо менее впечатляющие сорбенты. А вместе с тем сорбционный способ накопления урана не требует столь высоких концентраций его в растворе, как образование урановых минералов. Действительно, фосфат кальция и двуокись титана извлекают уран даже из морской воды. Вероятно, именно сорбционным способом могут возникать первоначальные его накопления из обычных природных вод, не отличающихся исключительно высоким его содержанием (Гавшин, 1975).

Различные природные сорбенты неодинаково прочно удерживают уран и продукты его распада, поэтому дальнейшая геологическая история первоначальных накоплений урана в фосфатах и слоистых алюмосиликатах складывается неодинаково. В фосфате кальция (карбонат-фторapatите) уран

вместе с редкими землями, торием, стронцием и барием занимает позицию кальция, связанного с фосфатным анионом. Поэтому наблюдается радиоактивное равновесие между ураном и продуктами его распада. Следовательно, фосфат кальция – «консервативный» сорбент: прочно связывая уран и продукты его распада, он ограничивает возможность миграции радиоактивных элементов. Вероятно, поэтому в фосфатоносных породах почти никогда не встречаются урановые минералы (Гавшин, 1975).

Иная картина обнаруживается в породах с ураноносным алюмосиликатным веществом: во многих пробах, взятых в зоне гипергенеза, обнаруживается нарушение радиоактивного равновесия. Характер нарушения равновесия тесно связан с особенностями состава породы. Так, в известковых породах устанавливается недостаток урана по отношению к радю. Очевидно, карбонатная среда благоприятствовала выщелачиванию урана и одновременно способствовала вовлечению в твердую фазу радия как щелочно-земельного элемента. Обработка проб содовыми растворами приводит к дальнейшему возрастанию коэффициента радиоактивного равновесия почти по экспоненте (рис. 4.22).

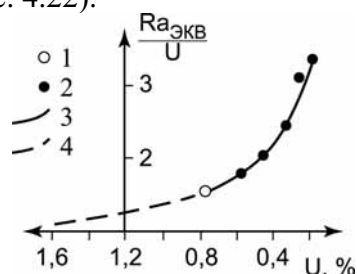


Рис. 4.22. Динамика отклонения от состояния радиоактивного равновесия в процессе обработки проб карбонатным раствором (по В.М. Гавшину и др., 1975):

1 – исходный образец (ураноносный гравелит); 2 – точки, отвечающие последовательному выщелачиванию; 3 – кривая изменения радиоактивного равновесия по мере выщелачивания урана и радия 5%-м раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 4 – предполагаемый ход кривой в геологическом прошлом породы

Напротив, в бескарбонатных породах содержания радия нередко в несколько раз ниже равновесного значения, хотя концентрация урана почти соответствует количеству радиогенного свинца. Подобное соотношение могло возникнуть в результате выщелачивания радия, для которого в твердой фазе не оказалось минерала-хозяина. Уран же в этом случае сохранялся в породе благодаря низкой концентрации в системе CO_3^{2-} .

Особенно важна для прогнозирования месторождений урана в осадочных толщах разработка критериев отличия сингенетических и эпигенетических его концентраций. Одно время считалось, что те минеральные ассоциации, которые не сопрягаются с изменением фаций, то есть имеют другой градиент изменчивости, необходимо считать эпигенетическими. Сингенетические ассоциации были названы фациальными, а эпигенетические – афациальными. Со-

гласно такому подходу, к осадочным (сингенетическим, включая ранний диагенез) следует относить такие месторождения, в которых распределение урана подчинено тем же закономерностям, каким подчинена рудоносная толща.

Однако М.Н. Альтгаузен на примере осадков современных водоемов показал, что эти положения противоречат геологическим фактам. Не всегда подчиняется фациальным особенностям осадка не только распространение низких сингенетических концентраций элементов, но и распределение рудных скоплений. Этот факт не должен удивлять, так как процессы накопления, например, органического вещества и особенно хемогенного вещества определяются не только теми факторами, от которых зависит накопление основной массы породообразующего вещества, но и другими физико-химическими и экологическими факторами. К их числу относятся: количество органического вещества, накопление которого может определяться интенсивностью развития и распространения планктона, далеко не всегда зависящего от привноса терригенного материала; концентрация в осадке фосфора, часто зависящая от поступления в зону шельфа глубинных вод, интенсивности прогрева участка и интенсивности подводных извержений. Осаждение и степень концентрации урана в осадках определяется также наличием в области размыва пород с повышенным его содержанием, подтоком океанических вод или наличием осадителей, в частности органического или фосфатного вещества. Критерии отличия сингенетических и эпигенетических концентраций по фациальности и афациальности следует признать несостоятельным.

Применительно к карбонатным породам основным критерием сингенетической и диагенетической природы оруденения служит довольно четкая его пространственная приуроченность к фациям прибрежной зоны, а в пределах последней – к участкам с максимальной концентрацией органического вещества (В.И. Данчев и др.). Критериями эпигенетичности концентраций урана служит пространственная их приуроченность к вторично измененным породам на границе пластовых зон окисления или водно-нефтяного контакта, стилолитовые, прожилково-трещинные и другие постседиментационные текстуры наложения.

По мнению М.Н. Альтгаузена (1975), все многообразие эпигенетических изменений осадочных пород может быть сведено к следующим случаям, отвечающим основным типам геохимических процессов зоны гипергенеза: окислительному, восстановительному, глеевому и восстановительно-сульфидному. При преобразованиях окислительного типа уран практически не концентрируется. Между оглеением и оруденением существуют различные взаимоотношения. Концентрации урана могут быть наложены на зоны оглеения, могут быть близкими по времени к оглеению, но не совпадать в пространстве, могут быть и в пределах восстановительного глеевого барьера. По мнению М.Н. Альтгаузена (1975), основные концентрации урана в осадках связаны с сульфидными преобразованиями. Часто урановая

минерализация тяготеет к контакту сульфидизированных пород с пластовыми зонами лимонитизации.

При формировании эпигенетического уранового оруденения в осадочных породах возникает эпигенетическая геохимическая зональность. Она хорошо выражена в водопроницаемых главным образом песчаных отложениях и менее четко в водоупорных, например в углях. Концентрация урана, молибдена, селена и других элементов в зоне геохимического барьера на пути их миграции обусловлена сменой окислительных условий восстановительными (рис. 4.23). К факторам, контролирующим восстановление, осаждение и устойчивость различных элементов, относятся Eh и pH. По направлению от окисленных пород к неокисленным вначале фиксируется селеновое оруденение, а затем урановое и молибденовое. Уран накапливается в основном в зоне восстановления, располагающейся в неокисленных породах на границе с зоной окисления, обрамляя выклинивание последней. Железо находится, как правило, в сульфидной форме. Наряду с ураном в этой зоне могут присутствовать повышенные концентрации рения, меди, свинца и других элементов.

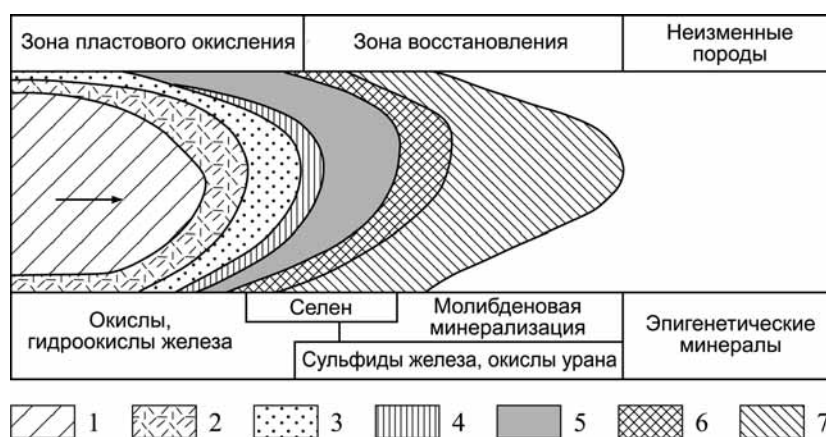


Рис. 4.23. Схема эпигенетической зональности в проницаемых отложениях (по И.П. Сергееву и др., 1985). Зона пластового окисления: 1 – подзона полного окисления; 2 – подзона неполного окисления; 3 – подзона частичного окисления; зона восстановления; 4 – подзона разрушающихся руд; 5 – подзона богатых руд; 6 – подзона бедных руд; 7 – ореол рассеяния; стрелкой показано направление фильтрации вод

В пределах зоны восстановления вниз по потоку пластовых вод выделяется ряд подзон.

1. Подзона разрушающихся руд. Железо здесь на 90 % представлено сульфидной формой. Содержание селена в этой подзоне максимальное, а урана составляет обычно 0,00n %. На некоторых уран-угольных месторождениях отмечается повышенное содержание Mo, Re, Ag, Zn, Sr, Ba, Co, Pb, Ge, As. Радиоактивное равновесие сдвинуто в сторону недостатка урана; коэффициент равновесия по отношению $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} \sim 219\text{--}303\%$, что свидетельствует об интенсивном выносе урана и накоплении Ra и ^{226}Ra .

2. Подзона богатых руд. В отдельных случаях она следует за подзоной разрушающихся руд, но, как правило, с постепенным или резким переходом примыкает к границе подзоны частичного окисления. В подзоне богатых руд широко развиты черные порошковатые минералы урана – окислы, реже коффинит в ассоциации с пиритом, иногда иордзитом и самородным селеном. Иногда присутствует радиобарит. В уран-угольных месторождениях эта подзона характеризуется наиболее высокими концентрациями не только урана и сульфидов, но и сопутствующих элементов. Радиоактивное равновесие сдвинуто в сторону избытка урана (21–60 %). Коэффициент равновесия по ионию колеблется от 20 до 150 %. Распределение урановой минерализации крайне неравномерное. Основная часть ее в виде регенерированных урановых черней тонко рассеяна в породе и дает на макрорадиографиях вуалевидное не очень интенсивное засвечивание, на фоне которого выделяются локальные скопления настурана или коффинита.

3. Подзона бедных руд. Здесь наблюдаются дискретная форма выделения урановых минералов и резкое сокращение тонкодисперсных разностей. Радиоактивное равновесие смещено в сторону избытка урана (50–70 %), в редких случаях встречаются равновесные руды. В уран-угольных месторождениях отмечается повышенное содержание Mo, Re, а в единичных случаях Ag, Zn, Co.

4. Подзона уранового ореола. Данную подзону отличает низкое содержание урана (0,00n %). Значительную долю составляет сорбированная форма урана (25–30 %), однако минеральная форма в виде дискретных выделений преобладает. Иногда отмечается повышенное содержание молибдена. Радиоактивное равновесие смещено в сторону радия.

Образование высоких, но кларковых для черных сланцев концентраций урана (8–13 г/т), по данным многих авторов, возможно просто за счет ресурсов морской воды. Для создания же аномальных концентраций (> 25 г/т) требовалось дополнительное обогащение ураном бассейна седиментации. Выделяют несколько факторов, способствующих аномальному накоплению урана в черных сланцах: 1) периодическое обновление водных масс; 2) низкая скорость седиментации; 3) эвксинные обстановки седиментации; 4) повышенные концентрации урана в воде.

Роль периодического обновления водных масс заключается в обновлении ресурсов урана для седиментации. Дело в том, что в застойных водах ограничен ресурс урана. На краю застойной котловины создаются оптимальные условия для накопления урана в осадках: и поступление свежих порций воды с ураном и восстановление его. Подтверждением этому выводу является факт распределения урана в Готландской котловине Балтийского моря. Содержание урана здесь выше не в центре застойной котловины, а на ее краю – у подножия Хобургской банки. Подобные факты имеются и в других работах. Было подсчитано, что для создания концентрации урана в углеродистых осадках залива Петтаквамскутт на уровне 6 г/т водная масса залива должна быть обновлена не менее 20 раз за последние 1 000 лет.

Как показывают расчеты, уровни накопления урана в черных сланцах зависят и от скорости седиментации. Чем меньше скорость седиментации, тем выше уровни концентрации. С этим, например, связывают накопление урана в углеродистых осадках Черного и Средиземного морей. При прочих равных условиях «конденсированные» черные сланцы-доманикоиды, седиментация которых была крайне замедленной, а временами и вообще прерывалась, богаче ураном, чем другие черные сланцы. В качестве доказательства этого вывода используется, например, факт обратной зависимости содержания урана и $C_{орг}$ от мощности в верхних пачках черных сланцев Чаттануга в штатах Кентукки, Теннесси и Вирджиния.

Роль эвксинных обстановок седиментации заключается в восстановлении урана в зонах сероводородного заражения. Однако процесс этот протекает не напрямую, а через сорбцию урана на органическом веществе. Как показали исследования, уран, как в кислородной, так и в сероводородной зоне, находится в растворенном состоянии в виде комплекса трикарбонат уранила $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Такое распределение показывает, что в толще сероводородных вод не происходит восстановление урана и вывод его в осадок. Для этого недостаточно существующего здесь Eh, не опускающегося ниже – 170 мВ. Однако, как показали эксперименты, нет необходимости в экстремальных Eh, так как на самом деле восстановление не предшествует сорбции, а, наоборот, следует за ней, и без сорбции не идет вообще. В этой ситуации количество самого сорбента роли не играет – его более чем достаточно.

Повышенное над фоном содержание урана в морской воде может создаваться либо на непродолжительное время, либо в относительно изолированной от основной акватории прибрежной части моря. Так, аномальные концентрации урана в фьордах Норвегии (от 13 до 60 г/т) связывают с поступлением в них речных вод, дренирующих граниты с повышенным содержанием урана. Самые богатые ураном осадки установлены в Топдальсфьорде, питаемом наиболее крупным водотоком с большой водосборной площадью, сложенной гранитами.

Кроме того, повышенные концентрации урана в водах могут создаваться и за счет эндогенного источника. Такими источниками могут быть гидротермальные растворы в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов. Источником урана может служить и вулканогенный материал, поступающий в область седиментации и разлагающийся агрессивными морскими водами.

С.Г. Неручев обосновывает исключительную роль эндогенных гидротермальных растворов зон рифтогенеза в образовании ураноносных осадков, в том числе черных сланцев и фосфоритов. Проявление вулканизма и высокой сейсмической активности в эпохи интенсивного накопления планктоногенного органического вещества, совпадение во времени этих эпох с периодами интенсивного рифтогенеза, территориальное тяготение этих осадков к рифтовым зонам, отложение, совместно с органическим веществом, огромных масс фосфора, урана и других тяжелых металлов, не-

объяснимое с обычных позиций за счет речного стока, – все это вместе взятое позволяет предполагать, что основным источником урана и сопровождающих его элементов были эндогенные гидротермальные растворы (Неручев, 1982).

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте факторы, определяющие формирование коры выветривания.
2. Профили коры выветривания. Условия их формирования и типоморфные минералы.
3. Как изменяется содержание урана и тория при выветривании горных пород?
4. Какие механизмы обеспечивают концентрирование урана и тория в корях выветривания?
5. Какие формы нахождения характерны для урана и тория в корях выветривания?
6. Какова роль выветривания в мобилизации урана для формирования полигенных месторождений урана в калькретах и гидротермальных месторождений урана?
7. Как распределен уран и торий в поверхностных водоемах?
8. С чем связана неравномерность распределения урана и тория в малых реках?
9. Какова зависимость между климатом и содержанием урана в поверхностных водах и подземных водах зоны гипергенеза?
10. Назовите основные формы миграции тория в речных и морских водах.
11. Какова закономерность изменения содержания урана в пластовых водах с глубиной?
12. Зависимость содержания урана в водах от их минерализации. Где она проявляется?
13. Основные формы миграции урана в водах зоны гипергенеза.
14. Основные формы миграции тория в водах зоны гипергенеза.
15. Назовите основные типы геохимических барьеров, ответственных за накопление аномальных концентраций урана.

Глава 5

РАДИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ

5.1. Радиогеохимическое картирование

Идея создания радиогеохимической (радиогеологической) карты принадлежит основателю радиогеохимии как науки академику В.И. Вернадскому. Он полагал, что появление такой карты поможет лучше понять закономерности распределения и накопления радиоактивных элементов в земной коре.

Разработка методики радиогеохимического картирования началась в 50–60-е годы XX столетия. В эти годы в связи с постановкой специализированных поисков урановых месторождений стал массово собираться материал о содержании радиоактивных элементов в горных породах и геологических формациях. Поисковые работы на уран сопровождались планомерными радиометрическими съемками (аэро- и наземными) и геохимическим опробованием горных пород, руд и минералов с последующим лабораторным определением содержания урана и тория. Научное сопровождение и организация этого процесса осуществлялась Всесоюзным геологическим институтом (ВСЕГЕИ). Результатом таких работ в конце 60-х годов стало появление карт для отдельных регионов, а затем и для всей территории Советского Союза в целом. В 1974 г. впервые в мировой практике коллективом авторов под редакцией А.А. Смылова и А.И. Тугаринова была составлена «Радиогеохимическая карта Советского Союза» масштаба 1:2 500 000. Она была создана на основе разработанных принципов радиогеохимического картирования, учитывающих как геологические факторы, так и закономерности миграции урана и тория в земной коре (Радиогеохимические исследования, 1974). Разработанные в этот период принципы и методические подходы к построению радиогеохимической карты с успехом используются и в настоящее время (Радиогеохимическая..., 1996). Изложение методики радиогеохимического картирования в данном разделе в основном построено на работах А.А. Смылова с соавторами (Радиогеохимические исследования, 1974; Радиогеохимическая..., 1996; и др.) и на большом личном опыте авторов учебного пособия, посвятивших значительную часть своей научной деятельности вопросам радиогеохимии.

5.1.1. Принципы и методика составления радиогеохимической карты

Принципы и методика составления радиогеохимических карт во многом определяются решаемыми задачами, среди которых наиболее важными являются следующие⁸:

1. Изучение вопросов региональной геохимии урана и тория в земной коре.
2. Геохимическое районирование и выделение различного рода геохимических аномалий и зон для металлогенического районирования.
3. Картирование толщ горных пород и корреляция осадочных, метаморфических и магматических образований.
4. Изучение энергетики земной коры в связи с определением генерации радиогенного тепла, обусловленной самопроизвольным распадом урана, тория и калия.

В настоящее время лучше всего разработана методика составления радиогеохимических карт в связи с изучением пространственного распределения урана и тория в земной коре для целей прогнозирования полезных ископаемых и металлогенического районирования.

При составлении радиогеохимических карт определяющим является принцип тесной взаимосвязи и взаимообусловленности формирования геохимического фона урана и тория в земной коре и процессов рудообразования, являющегося частным случаем проявления направленной миграции рудных элементов, которая в благоприятных условиях приводит к их существенной концентрации.

При разработке принципов и методов составления радиогеохимических карт разного масштаба (обзорных, мелко-, средне-, крупномасштабных и детальных) учитываются установленные к настоящему времени общие закономерности распределения и миграции урана и тория в земной коре.

Формирование геохимического фона горных пород и рудных концентраций урана и тория в истории геологического развития различных структур земной коры обусловлено проявлением двух групп процессов: сингенетических – осадконакопление и магматизм, и эпигенетических – региональный, контактовый метаморфизм, гидротермальная деятельность и эпигенетические преобразования, вызванные деятельностью подземных вод. Для сингенетических процессов характерно формирование первично-конституционального, преимущественно равномерно рассеянного распределения урана и тория. При этом радиоактивность горных пород тесно связана с их составом (содержанием петрогенных компонентов). Для магматических пород наиболее существенными являются связи урана и тория с содержанием кремнезема в породах, с одной стороны, и содержанием щелочей, главным образом калия, – с другой. Для осадочных отложений важна связь урана с органическим веществом, проявленная с одинаковой устойчивостью в песчаниках, глинистых сланцах, известняках и других породах.

⁸ Радиогеохимические исследования, 1974.

Общей особенностью геохимии сингенетических процессов является относительно невысокая степень концентрации рудных элементов, но значительные масштабы перемещения урана и тория. В частности, с осадконакоплением связано возникновение эпох сингенетического накопления убогих по содержанию, но значительных по объему скоплений урана. К таким можно отнести ураноносные черные сланцы или битуминозные отложения баженовского горизонта Западно-Сибирской плиты.

Эпигенетические эндогенные и экзогенные процессы по их относительной роли в рассеянии и концентрации урана и тория могут быть условно разделены на две группы: подготовительные и рудоформирующие. К подготовительным эпигенетическим процессам относят региональный и контактовый дислокационный метаморфизм, ультраметаморфизм, корообразование и эпигенетическую битуминизацию. Эти процессы приводят к изменению формы нахождения урана и тория в породах, их частичному перераспределению с относительно невысокой степенью концентрации урана и тория. Подготовительные и сингенетические процессы играют решающую роль в создании благоприятной геохимической среды для развития эпигенетических рудоформирующих процессов гидротермальной и инфильтрационной деятельности, с которыми связана наиболее высокая степень концентрации урана и тория.

В различных типах геологических структур в связи с особенностями истории их развития можно выделить один или несколько ведущих процессов, оказывающих решающее влияние на формирование регионального геохимического фона геологических формаций. На щитах ведущими являются процессы регионального и дислокационного метаморфизма, ультраметаморфизма и тектономагматической активизации.

В пределах фанерозойских складчатых областей радиогеохимические особенности геологических формаций главным образом связаны с проявлением сингенетических экзогенных (осадконакопление) и эндогенных (магматизм) процессов, а также с развитием регионального и контактового метаморфизма и гидротермальных процессов.

В чехле платформенных областей поведение урана определяется проявлением широкой гаммы процессов осадочного цикла: седиментогенеза и диагенеза (экзодиагенеза) в континентальных, лагунных и морских условиях, эпигенеза, гипергенеза и начальных стадий метаморфизма.

Указанные особенности распределения и миграции радиоактивных элементов должны учитываться как при построении геологической основы радиогеохимических карт, так и при вынесении геохимической нагрузки и радиогеохимическом районировании различных геологических структур земной коры.

В связи с ведущей ролью эпигенетических процессов в формировании уранового оруденения, в основу выбора методов построения радиогеохимических карт положен следующий принцип (Радиогеохимические исследования, 1974): *радиогеохимическая карта наиболее ярко подчеркивает те особенности геологического строения и развития региона, а также те закономерности миграции урана и тория, которые приводят к нарушению их*

первично-конституционального распределения и формированию наложенных, в том числе рудных концентраций элементов.

При построении радиогеохимической карты учитываются как внутренние факторы миграции элементов (их физико-химические, ядерные и др. свойства), так и внешние условия геологической среды, влияющие на процессы рассеяния и концентрации урана и тория.

Уран и торий, благодаря средству с кислородом, по физико-химическим свойствам рассматриваются как типичные литофильные элементы. Несмотря на общность свойств, в разных обстановках уран и торий часто ведут себя по-разному. Уран, в отличие от тория, в гипергенной обстановке и в низкотемпературных гидротермальных системах мигрирует в основном в виде шестивалентного уранил-иона. Это обуславливает его высокую подвижность в условиях гипергенеза, в том числе и благодаря образованию уранил-карбонатных комплексных соединений. Совместное рассмотрение в горных породах содержания урана и тория, обладающих разными физико-химическими свойствами, существенно расширяет возможности интерпретации радиогеохимических данных. В качестве геохимического репера, отражающего различие физико-химических условий миграции элементов и состояние геологической среды, используется торий-урановое отношение (Смыслов, 1974; Портнов, 1984; Рихванов, 2002; и др.).

Учет внешних геологических, климатических и других факторов миграции элементов производится при построении структурно-вещественной основы, которая необходима как для радиогеохимического районирования, так и для изучения закономерностей миграции урана и тория в земной коре. Радиогеохимические исследования, выполненные в различных регионах, показали тесную зависимость содержания урана и тория от вещественного состава горных пород и влияния широкой гаммы экзогенных и эндогенных процессов на уровень накопления и рассеяния элементов.

При составлении структурно-вещественной основы карты (литологическими знаками, контурами и другими обозначениями) и вынесении геохимической нагрузки (цветной закраской и другими цветовыми изображениями) рекомендуется использовать данные об общих особенностях формирования радиогеохимического поля литосферы, которые были установлены при проведении планомерных радиометрических и геохимических съемок (Радиогеохимическая..., 1996):

1. Геохимическое поле литосферы для урана и тория, так же как и для большинства других редких и рассеянных элементов, включает в себя три уровня содержаний:

- близкларковый, фоновый уровень, для урана – $(0,1-5,0) \cdot 10^{-4} \%$;
- первый сингенетический уровень накопления урана в геохимически специализированных осадочных или магматических комплексах пород – $(5,0-100) \cdot 10^{-4} \%$ урана;
- второй, преимущественно эпигенетический уровень накопления урана, который связан, в основном, со вторичными процессами преобразования горных пород (до 0, 0n – n % урана).

2. Содержания урана и тория зависят, прежде всего, от вещественного состава горных пород и от содержания петрогенных компонентов: в магматических породах – от SiO_2 и K_2O ; в осадочных отложениях – от $\text{C}_{\text{ОРГ}}$ и P_2O_5 .

3. Уран и торий обнаруживают четкую региональную тенденцию накопления в верхних горизонтах земной коры: осадочном и гранитно-метаморфическом слоях. Содержания урана в производных гранулитобазитового слоя и верхней мантии на один-два порядка ниже таковых в гранитах и в терригенных толщах.

В связи с отмеченными особенностями региональной геохимии урана при составлении геологической основы главное внимание должно быть уделено анализу структурно-вещественных особенностей: составу горных пород, их структурной позиции, характеру и интенсивности наложенных процессов. С учетом масштаба радиогеохимической карты вещественный состав геологических тел может быть показан как на уровне отдельных тел, так и на уровне структурно-формационных комплексов (СФК) и составляющих их геологических формаций для главнейших тектонических подразделений континентальной земной коры. В качестве вещественной геологической основы может быть использована карта структурно-формационных комплексов.

Основное изобразительное средство (цвет) на радиогеохимической карте отдано параметрам содержания урана с выделением следующих градаций: менее $0,5 \times 10^{-4} \%$, $(0,5-1,0) \times 10^{-4} \%$, $(1,0-1,5) \times 10^{-4} \%$, $(1,5-2,5) \times 10^{-4} \%$, $(2,5-3,5) \times 10^{-4} \%$, $(3,5-5,0) \times 10^{-4} \%$ и т. д. Первый фоновый (близкларковый) уровень содержания урана характеризуется разбросом значений от $0,5 \times 10^{-4}$ до $5 \times 10^{-4} \%$. Второй уровень, связанный с сингенетическим накоплением урана в породах, обычно соответствует концентрациям от 5×10^{-4} до $100 \times 10^{-4} \%$. И третий эпигенетический уровень накопления урана достигает $0,01 \div 1 \%$ и выше.

Для того чтобы подчеркнуть участки и регионы сингенетического и эпигенетического накопления урана, на картах выделяются дополнительными цветными знаками и штриховкой следующие данные:

1. Месторождения и рудопроявления урана и тория, разделенные по уровню содержания урана ($0,01-0,1 \%$, $0,1-0,5 \%$, $0,5-1 \%$, $>1 \%$) и генезису.

2. Площади широкого развития углеродистых и других формаций, с которыми связано наиболее значительное по масштабам и содержанию сингенетическое накопление металлов (кроме урана до $0,01-0,03 \%$, ванадия, молибдена, мышьяка и др.).

3. Области широкого проявления эпигенетического перераспределения урана (иногда совместно с молибденом, медью и другими металлами) в осадочных отложениях в результате инфильтрации подземных вод (зоны пластового и грунтового окисления с гидрогенным оруденением).

Эти материалы, а также данные по сравнительной миграции тория (с помощью торий-уранового отношения и концентраций элемента), служат осно-

ванием для выделения радиогеохимических зон и провинций, различающихся уровнем накопления и интенсивностью перераспределения урана.

Выделяются три типа радиогеохимических зон и провинций:

1. Слабодифференцированные радиогеохимические системы с кларковым или нижекларковым и однородным (равномерным) содержанием урана.

2. Дифференцированные радиогеохимические системы с кларковым или слабоповышенным содержанием урана и наличием геохимически специализированных комплексов пород и проявлением урановой минерализации.

3. Интенсивно дифференцированные радиогеохимические системы с повышенным и неоднородным распределением урана, широким развитием специализированных формаций и эпигенетических концентраций урана, включая месторождения.

Возникновение дифференцированных и интенсивно дифференцированных радиогеохимических зон и провинций может быть связано с процессами перераспределения и накопления урана в связи с региональным метаморфизмом, магматической и гидротермальной деятельностью, осадконакоплением или комбинацией этих явлений.

Для радиогеохимических карт разного масштаба показ геологической основы и геохимических данных неодинаков. Специфика построения карт от обзорных до детальных в обобщенном виде приведена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Главнейшие элементы геологической основы и геохимической нагрузки радиогеохимических карт разного масштаба
(Радиогеохимические исследования, 1974)

Масштаб	Уровни организации минерального вещества	Основные элементы геохимической нагрузки	Типы выделяемых геохимических аномалий	Прогнозируемые объекты
Детальные 1:2 000 – 1:10 000	Минералы, минеральные парагенезисы	1. Содержание урана, тория или других элементов в изолиниях. 2. Изменение вещественного (минерального) состава в рудах и околорудных изменениях	Ореолы первичного рассеяния (сингенетичные с оруденением)	Отдельные рудные тела и месторождения
Крупномасштабные 1:25 000 – 1:100 000	Горные породы	1. Содержание урана в геохимически однородных полях в абсолютных значениях и по отношению к геохимическому фону. 2. Торий-урановое отношение	Зоны привноса и выноса элементов	Месторождения и рудные узлы

Масштаб	Уровни организации минерального вещества	Основные элементы геохимической нагрузки	Типы выделяемых геохимических аномалий	Прогнозируемые объекты
Среднемасштабные 1:200 000 – 1:500 000	Геологические формации	1. Среднее содержание урана в геологических формациях. 2. Форма нахождения урана. 3. Торий-урановое отношение	Зоны с нарушенным первично-конституциональным распределением элементов	Рудные поля, районы и структурные металлогенические зоны
Мелкомасштабные и обзорные 1:1 000 000 – 1:5 000 000	Ряды формаций (структурно-формационные комплексы)	1. Среднее содержание урана. 2. Торий-урановое отношение. 3. Геохимически специализированные комплексы	Геохимические провинции	Рудные, районы, структурные металлогенические зоны и металлогенические провинции

5.1.2. Полевые исследования

Цель полевых исследований – получение объективной информации о составе и свойствах исследуемых объектов. Основной задачей этих работ является получение необходимой информации непосредственно на объекте, включая радиометрические, гамма-спектрометрические полевые исследования и отбор представительных проб для лабораторных исследований. По мнению А.А. Смыслова, наибольший эффект в изучении геохимии урана и тория в земной коре может быть получен при рациональном сочетании полевой гамма-спектрометрии с классическими методами геохимического опробования горных пород и последующим анализом содержания радиоактивных элементов в лабораторных условиях.

В процессе полевых работ должна быть получена необходимая и достаточная для картирования соответствующего масштаба информация. Для крупномасштабного и детального картирования необходимо создание регулярной сети наблюдения, для более мелкомасштабных работ необходимо получить информацию о среднем содержании и формах нахождения урана и тория в геологических формациях и комплексах. Методика полевых исследований (в том числе плотность сети опробования) соответствует методическим рекомендациям к геохимическим методам поисков (Инструкция..., 1983).

5.1.3. Лабораторные исследования

Цель лабораторных исследований – достоверная оценка содержания урана и тория в горных породах и минералах и определение форм нахождения урана и тория в них.

Определение содержания урана и тория

В настоящее время разработано много методов определения содержания урана и тория в горных породах и минералах. Среди них выделяют:

1. Радиометрические методы, основанные на регистрации природного α -, β - и γ -излучения.

2. Радиохимические методы, основанные на химическом определении содержания урана и тория.

3. Люминесцентный метод определения низких содержаний урана, основанный на способности урана в твердых растворах фтористого натрия или других веществ давать свечение под действием ультрафиолетовых лучей.

4. Колориметрический метод определения урана и тория, основанный на способности многовалентных ионов давать цветные реакции с рядом реагентов.

5. Рентгено-спектральный флюоресцентный метод, основанный на использовании вторичного рентгеновского излучения урана и тория, образующегося при воздействии первичным рентгеновским излучением.

6. Нейтронно-активационные методы, основанные на регистрации наведенной активности, полученной в результате облучения пробы потоком нейтронов. Существует несколько модификаций нейтронно-активационного анализа:

- инструментальный нейтронно-активационный анализ, позволяющий определять низкое содержание урана и тория в горных породах и минералах;
- метод запаздывающих нейтронов, позволяющий количественно определять содержание урана из больших навесок в широком диапазоне от 0,1 до 100 г/т и более;
- радиографические методы, основанные на регистрации природного и наведенного α -, β - и γ -излучения и осколков деления на различных типах детекторов. Это достаточно трудоемкие методы, но они позволяют определять содержания даже ультрамалых количеств урана на уровне 10^{-8} – 10^{-10} %. Кроме того, эти методы позволяют изучать характер распределения урана и тория в образцах горных пород и минералов.

Детальный анализ достоинств и недостатков этих методов показал, что для целей радиогеохимического картирования необходимо комплексирование методов. Для массовых анализов на уран с учетом качества анализа и экспрессности наилучшим методом следует считать метод запаздывающих

нейтронов (Рихванов, 2002 и др). Наибольший эффект его использование дает в сочетании с методами полевой гамма-спектрометрии.

Определение формы нахождения урана и тория

Уран и торий присутствуют в горных породах в различных формах. Обычно выделяют следующие формы нахождения урана и тория:

- собственные минералы урана и тория;
- изоморфное вхождение в другие минералы;
- элементы, сорбированные на органическом веществе, глинистых минералах, фосфатах, гидроокислах железа и др;
- элементы, рассеянные в горной породе вне связи с конкретными минералами (в поровых растворах, на участках дислокации в кристаллах и др.).

Существуют много способов изучения форм нахождения уран и тория. Из них наибольшее распространение получили следующие методы:

1. Метод минерального баланса. Заключается метод в определении содержания урана и тория в отдельных минералах или в минеральных фракциях и в расчете поминерального (пофракционного) баланса для конкретной пробы. При этом выделяются минералы-носители и минералы-концентраторы урана и тория.

2. Метод выщелачивания урана и тория различными реагентами. С помощью этих методов косвенно можно оценить долю подвижного урана и тория и долю урана и тория, приходящуюся на отдельные группы минералов. Для определения подвижного урана используют растворы карбоната или ацетата аммония, либо слабые растворы соляной кислоты. Использование более сильных растворов кислот позволяет провести многоступенчатое растворение различных групп минералов. Так, в угольной геохимии широко применяется метод Радмахера и Морхауэра (1955) и его более новая модификация, предложенная американскими учеными (Финкельман, 1982).

3. Радиографические методы, основанные на регистрации α -, β -, γ -излучения и осколков деления урана и тория на различных типах детекторов. Использование макро- и микрорадиографии позволяет изучить распределение урана и тория в образце, выделить основные минералы-носители и минералы-концентраторы элементов, оценить долю рассеянного металла, а при использовании эталона также определить и содержание урана и тория в различных минералах или минеральных агрегатах.

4. Методы электронной микроскопии. С появлением методов, сочетающих электронную микроскопию с анализом химического состава микрообъекта, произошло существенное изменение представлений о формах нахождения многих химических элементов, в том числе урана и тория. Выяснилось, например, что в ряде случаев рассеянная форма этих элементов связана с наличием микро- и наноминеральных форм.

5.1.4. Математическая обработка геохимических данных

Изучение геохимии урана и тория в геологических и рудных формациях, в горных породах и минералах невозможно без широкого использования математических методов обработки информации.

Задачами математической обработки геохимического материала в приложении к радиогеохимическому картированию являются:

1. Определение закона распределения элементов, что позволяет правильно установить параметры и границы эмпирических совокупностей.
2. Оценка средних содержаний (математическое ожидание), медианы, моды, дисперсии распределения совокупности и других статистических параметров.
3. Оценка минимально аномального содержания элемента.
4. Выбор нормального геохимического фона элементов.
5. Выделение геохимических ассоциаций на основе корреляционного, регрессионного, факторного и других методов математического анализа.

Одной из наиболее сложных задач, имеющих большое значение для радиогеохимического картирования, является определение фона. Для анализа радиогеохимических карт крайне важно правильно выделить области фоновых, пониженных, повышенных и аномальных концентраций. В соответствии с рекомендациями (Радиогеохимические исследования, 1974), за нормальный фон распределения элементов в горных породах принимается диапазон изменения концентраций, которому соответствует 80 % площади под кривой распределения плотностей вероятностей. Тогда в случае нормального закона распределения границами геохимического фона элементов будут являться значения $X \pm 1,3S$, где X – среднее содержание (математическое ожидание); S – стандартное отклонение.

При логнормальном распределении границы геохимического фона рекомендуется определять с помощью неравенства:

$$Me - Z^{-1} \leq X_{гф} \leq Me - Z,$$

где Z – антилогарифм значения $1,3S_{lg}$.

За границы аномальных концентраций целесообразно принять пределы нормального (логнормального) распределения, соответствующие интервалу $\pm 3S$, что обеспечивает с вероятностью 99,7 % правильность отнесения проб к рассматриваемой совокупности.

Следовательно, границы аномальных концентраций для нормального распределения определяются неравенством: $X - 3S > X_{ан} > X + 3S$, а для логнормального распределения – $Me - Z^{-1} > X_{ан} > Me - Z$, где Z – антилогарифм значения $3S_{lg}$.

Содержание урана в промежутке от границ геохимического фона до аномальных концентраций принимаются, соответственно, за повышенные или пониженные относительно фоновых содержаний. Области повышенных, пониженных и аномальных концентраций урана выделяются при на-

личии не менее 2–3 близко расположенных соответствующих значений по урану. Единичные значения повышенных и аномальных концентраций урана в породах выносятся на карте отдельными точками.

При крупномасштабном и среднемасштабном радиогеохимическом картировании при большой совокупности проб с нормальным содержанием урана в породах могут быть выделены зоны слабоповышенных, слабопониженных и средних (интервал генерального среднего) концентраций, если они представлены не менее 4–5 соответствующими значениями урана на одном участке. Такое подразделение всего диапазона изменений содержаний элементов в горных породах позволяет выделить на радиогеохимической карте как неоднородности их первично-конституционального распределения, так и области привноса и выноса радиоактивных элементов (рис. 5.1).

5.1.5. Особенности построения геологической основы радиогеохимической карты

Содержание урана и тория и особенности их миграции в земной коре определяются, прежде всего, составом горных пород и миграционными свойствами главных химических элементов, участвующих в преобразовании минерального вещества. В связи с этим, геологическая основа радиогеохимических карт должна отражать прежде всего состав горных пород, геологических формаций и комплексов и те преобразования, которые обусловлены наложенными процессами.

Построение геологической основы, отражающей вещественный состав и структурное положение горных пород, производится с учетом главнейших сингенетических и эпигенетических процессов, влияющих на распределение элементов. Показанные на геологической основе результаты этих процессов являются основой для изучения распределения радиоактивных элементов в пространстве и времени и могут служить одним из важных путей выяснения условий их миграции и концентрирования.

Геологическая карта наряду с факторами геологического строения, отражает также наиболее общие геохимические особенности распределения петрогенных элементов, которые играют определяющую роль в любом геохимическом процессе.

Учитывая принципиальные различия в характере и интенсивности рассеяния и концентрирования урана и тория при сингенетических и эпигенетических процессах, на геологической карте проявление их в различных структурных зонах должно быть четко разграничено.

Первично-конституциональное распределение урана и тория в осадочных и магматических породах, согласно А.А. Смыслову (1974), зависит от следующих главнейших факторов:

- от вещественного состава и структуры горных пород;
- возраста пород;
- геотектонических и фациальных условий формирования пород.

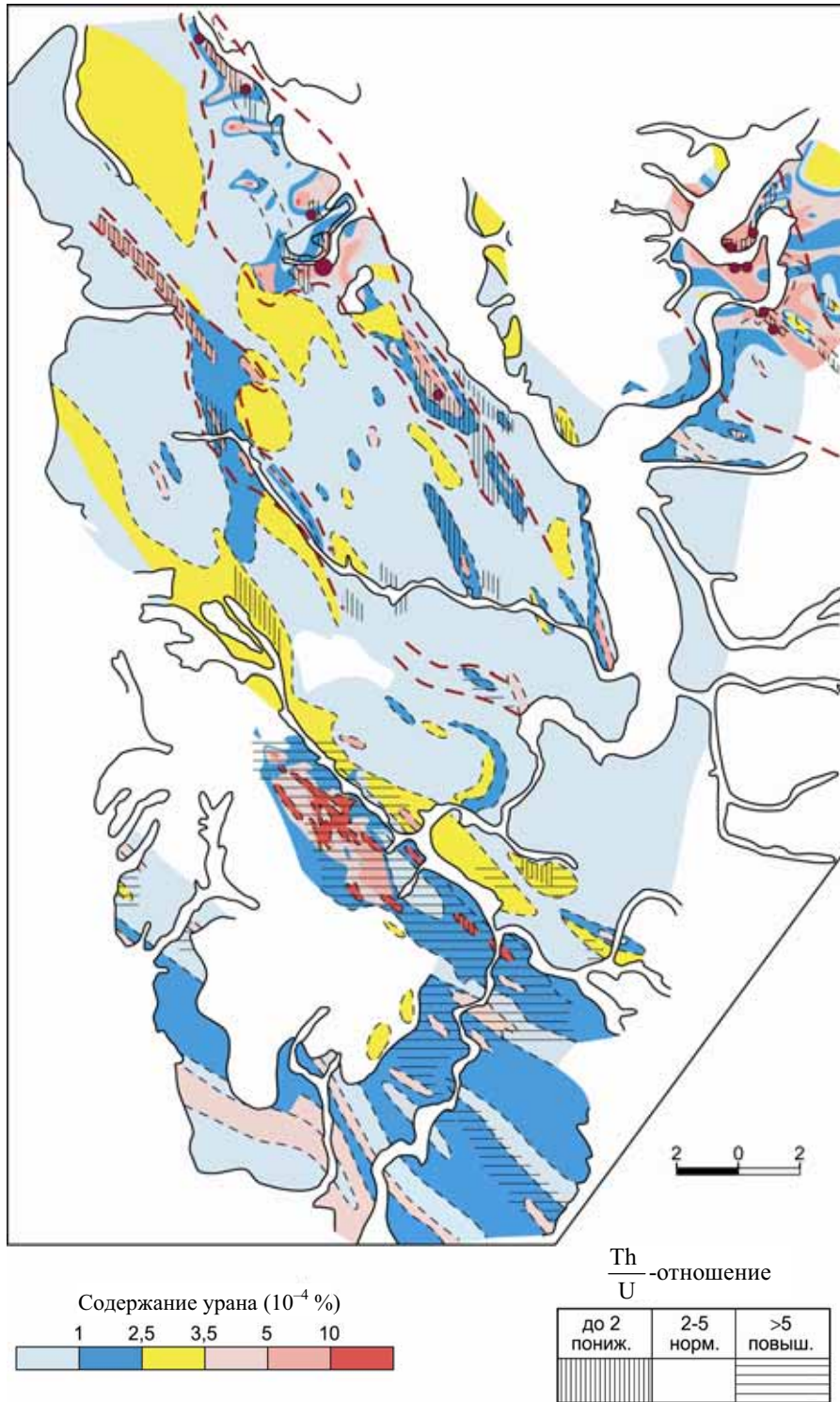


Рис. 5.1. Радиогеохимическая карта Туманшетской площади.
 Авторы: С.И. Арбузов, Ю.А. Фомин, В.А. Домаренко (1982 г.)

Перераспределение урана и тория под влиянием эпигенетических процессов определяется как физико-химическими свойствами элементов, так и характером преобразованием горных пород:

- термодинамическими особенностями протекания эпигенетического процесса;
- физико-химическими параметрами воздействующих растворов (кислотность – щелочность, окислительно-восстановительный потенциал, степень минерализации и т. п.);
- проницаемостью пород, зависящей от их физико-механических свойств и структурного положения;
- характером изменения минерального и химического состава пород, вовлеченных в преобразование.

На геологической основе эти особенности отражаются с большей или меньшей степенью детальности в зависимости от масштаба карты и принадлежности изучаемого участка к тому или иному элементу земной коры (складчатые области, щиты, платформы и т. п.).

Осадочные и магматические образования различных уровней организации вещества (горные породы, формации, ряды формаций) расчленяются по вещественному составу и структуре с учетом их фациальной принадлежности и выделяются на геологической основе формой литологических знаков в черно-белом исполнении (штриховая легенда).

Фациальное расчленение осадочных формаций разработано наиболее детально. Следует лишь отметить, что радиоактивность осадочных пород сходных фаций может сильно отличаться в зависимости от содержания органических или минеральных восстановителей, положения источника сноса, форм развития органического мира, химического состава атмосферы и гидросферы и других факторов, которые по возможности следует отражать на геологической основе. Все это, особенно при мелкомасштабных геохимических исследованиях, вызывает необходимость использования широкого комплекса литолого-фациальных, палеонтологических и палеогеографических данных для изучения истории поведения элементов в процессе осадконакопления отдельных эпох.

В ряде случаев вместо построения большого количества карт различных эпох осадконакопления можно ограничиться составлением одной геохимической карты для современного уровня эрозионного среза с более детальным показом условий, существовавших в период образования пород продуктивной толщи (фациальных зон, направления переноса обломочного материала, стока речных вод и т. д.). Пример такой карты показан на рис. 5.2.

При выделении петрографически однородных разностей метаморфических и изверженных пород различных ультраметаморфических, интрузивных и вулканогенных комплексов также следует уделять серьезное внимание их фациальному расчленению, особенно при составлении средне- и мелкомасштабных радиогеохимических карт. Фациальное расчленение пород магматических формаций предусматривает выделение генетических фаций и фаций глубинности.

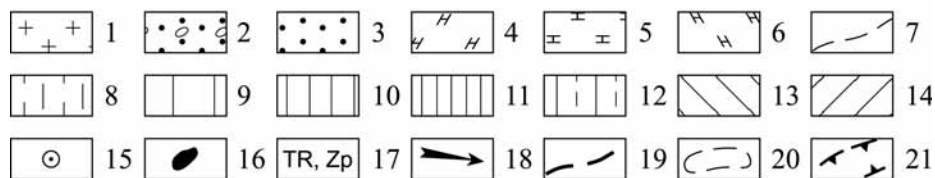


Рис. 5.2. Макет обзорной радиогеохимической карты чехла платформы (Радиогеохимические исследования, 1974).

Ряды формаций: 1 – гранитогнейсовый выступ докембрийского фундамента (область сноса в период формирования продуктивной карбонатной толщи); 2 – конгломератопесчанниковый; 3 – песчано-глинистый; 4 – терригенно-карбонатный; 5 – карбонатный с повышенной битуминозностью в отложениях мелководно-морских фаций; 6 – карбонатный с нормальной битуминозностью; 7 – зоны разрывных нарушений.

Содержание урана в породах (в 10^{-4} %): 8 – (0,5÷1,5); 9 – (1,5÷3,5); 10 – (3,5÷5,0); 11 – (5÷10); 12 – гранитогнейсы с высоким содержанием «подвижного» урана; 13 – пониженное торий-урановое отношение (<1÷2); 14 – повышенное торий-урановое отношение (>5); 15 – рудопроявления урана; 16 – рудопоявление урана и тория; 17 – элементы-спутники урана и (или) тория; 18 – направление перемещения обломочного материала и стока речных вод с повышенным содержанием урана; 19 – зоны разломов; 20 – участки максимального эпигенетического накопления урана в битуминозных известняках; 21 – зона с нарушенным первично-конституциональным распределением урана и других элементов

Выделяемые геологические подразделения должны обладать геохимической однородностью, т. е. иметь близкие параметры распределения радиоактивных элементов, что трудно выдержать для грубокластических и такситовых разновидностей горных пород, а также для осадочных и метаморфических толщ с частым чередованием отдельных литологических разновидностей. Геохимически неоднородные геологические образования должны быть выделены на карте специальными знаками.

При построении геологической основы радиогеохимических карт большое значение имеет выделение и классификация зон тектонических нарушений с учетом их взаимоотношения с рудным процессом (дорудные, пострудные, рудовмещающие, рудоконтролирующие и т. д.), а также выделение с использованием геофизических данных отдельных тектонических блоков с различным глубинным геологическим строением.

Интенсивная миграция радиоактивных элементов под влиянием метаморфических и гидротермальных процессов, с которыми связано формирование урановых руд, является в настоящее время доказанным фактом. Изучение преобразования пород, их взаимосвязи с миграцией урана и тория и эндогенным рудообразованием является наиболее важной задачей при составлении радиогеохимических карт складчатых областей.

При этом большое значение имеет выделение не только зон околорудных изменений, но и выяснение границ метасоматически и метаморфически измененных пород, охватывающих значительные площади. К ним относятся изменения, связанные с проявлением регионального и контактового метаморфизма, а также гидротермального метасоматоза внешних зон метасоматических колонок.

На геологической карте принадлежность пород к той или иной фации изменения показывается цветом литологических значков или дополнительным цветным крапом. При этом особо подчеркиваются границы проявления различных фациальных зон метаморфизма, так как именно вблизи них происходит изменение условий миграции радиоактивных элементов и отмечается наиболее значительное перераспределение урана. В пределах докембрийских складчатых областей при составлении обзорных или мелкомасштабных радиогеохимических карт первостепенное значение имеет анализ характера и интенсивности проявления регионального метаморфизма.

Теория метаморфических фаций применительно к региональному метаморфизму разработана в настоящее время достаточно полно и может быть положена в основу их выделения на геологической карте. Особенно важно выделение гранулитовой, амфиболитовой, эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций регионального метаморфизма, в которых фиксируется наибольшая концентрация радиоактивных элементов.

Формационное и фациальное расчленение гидротермально-метасоматических образований изучено достаточно хорошо и представлено в работах Д.С. Коржинского, В.А. Жарикова, Б.И. Омеляненко, Е.В. Плющева и

многих других. Можно отметить три основные группы фаций, закономерно сменяющие друг друга в пространстве и обусловленные кислотнo-щелочной эволюцией гидротермальных растворов: а) фации щелочного существенно калиевого метасоматоза; б) фации субщелочного кальций-натриевого метасоматоза; в) фации кислотного выщелачивания.

Последовательная смена этих фаций в пространстве отмечается в различных термодинамических условиях.

Опыт работ в складчатых областях показывает, что наибольшее значение при формировании геохимических аномалий урана и тория имеют следующие типы гидротермально-метасоматических изменений и связанных с ними ассоциаций эпигенетических минералов:

1. Высокотемпературный калиевый метасоматоз (микроклинизация, квальмиты).
2. Высокотемпературный натриевый метасоматоз (альбитизация, альбититы): альбит + рибекит.
3. Высокотемпературное кислотное выщелачивание (грейзенизация).
4. Пропилитизация.
5. Низко-среднетемпературный калиевый метасоматоз (гумбеиты).
6. Низко-среднетемпературный натриевый метасоматоз (эйситы).
7. Низко-среднетемпературное кислотное выщелачивание (березитизация, аргиллизитизация и др.).

Радиогеохимические особенности слабометаморфизованных осадочных отложений чехла платформ, передовых прогибов и внутренних впадин во многом связаны с процессами диагенеза осадков, эпигенетических преобразований в зоне катагенеза и гипергенной миграцией атомов.

В результате диагенетических процессов, проявляющихся в мобилизации элементов под действием захороненных седиментационных вод, происходит, как правило, дальнейшее обогащение ураном геохимически специализированных комплексов, преимущественно глинистых и карбонатно-глинистых, обогащенных органическим веществом.

Большую роль в геохимическом балансе и поведении урана в осадках платформ в стадию эпигенеза имеет органическое вещество, а также химический и газовый состав подземных вод. В частности, под влиянием окислительных кислородсодержащих вод в хорошо проницаемых терригенных толщах происходит формирование зон пластового окисления. В этих зонах происходит интенсивное окисление органического вещества, образование лимонита и повышенных концентраций урана, селена, молибдена, меди. На границе выклинивания таких зон возникают наиболее интенсивные геохимические барьеры с осаждением U, Se и др.

В связи с этим, для чехла платформ на геологической основе должны быть отражены гидрогеохимические условия (типы радиогидрогеохимических разрезов) зоны катагенеза, участки проявления зон пластового окисления и границы их выклинивания.

При составлении радиогеохимических карт платформенных областей необходимо изображение в виде колонок или разрезов вертикальной геохимической зональности, отражающей распределение урана в разрезе осадочных отложений с учетом формационной и фациальной принадлежности пород, их состава, содержания органического вещества и радиогидрогеохимической характеристики подземных вод. С особой наглядностью на картах и разрезах должны выделяться пограничные области смены физико-химических обстановок (геохимические барьеры).

Уран и другие радиоактивные элементы обладают высокой миграционной способностью в различных ландшафтно-геохимических обстановках. В связи с этим, при выветривании горных пород, происходит достаточно интенсивное перераспределение урана и продуктов его распада, сильно осложняющее изучение первичного распределения радиоактивных элементов. Принимая во внимание направленность радиогеохимических карт на изучение первичного распределения элементов в горных породах, следует подчеркнуть необходимость учета гипергенного перераспределения урана и тория как мешающего фактора. Для этого на геологической основе необходимо оконтуривать области интенсивного развития кор выветривания и гипергенного перераспределения металлов.

5.1.6. Геохимическая нагрузка карты

Вынесению геохимической нагрузки на геологическую основу предшествует составление серии вспомогательных накладок, из которых первостепенное значение имеют карты гамма-поля и карты опробования горных пород с результатами определения содержаний урана, тория и элементов-спутников.

Методика составления этих карт общеизвестна и не требует специальных пояснений. А.А. Смыслов отмечает, что материалы радиометрических и гамма-спектрометрических съемок могут использоваться как важный, но все же вспомогательный материал в комплексе с результатами непосредственного опробования горных пород, представляющими наиболее объективные данные о содержании в них радиоактивных элементов.

Все геохимические данные о распределении, форме нахождения и закономерностях миграции урана и тория отражаются на геологической основе цветной раскраской, штриховкой или другими цветовыми изображениями. Ниже приведены изображаемые на картах основные минералогеохимические характеристики горных пород (Радиогеохимические исследования, 1974).

1. Среднее содержание урана в горных породах или геологических формациях изображается в единой цветовой легенде. Для неоднородных в минералогеохимическом отношении геологических объектов показываются пределы возможных колебаний радиоактивности (минимальные и максимальные содержания урана).

В зависимости от масштаба карт способ картографического изображения содержания урана в горных породах может быть различным.

Для выделения на обзорных и мелкомасштабных радиогеохимических картах геохимических ураноносных и ториеносных провинций важное значение имеет не только абсолютное содержание урана в геологических формациях, но и отношение этой величины к кларку элемента.

При составлении среднемасштабных радиогеохимических карт, наряду с характеристикой среднего содержания урана, важным является выделение аномальных концентраций элемента по отношению к региональному геохимическому фону, рассчитанному для конкретного района. С этой целью, в соответствии с результатами математической обработки, на карте отмечаются геохимические зоны, в которых содержание урана превышает геохимический фон.

2. Торий-урановое отношение трех градаций: нормальное, пониженное и повышенное. Этот параметр позволяет получить дополнительную информацию о степени геохимической дифференцированности горных пород, проявлении наложенных метасоматических процессов, приводящих к разрыву связей между ураном и торием в ходе их миграции.

3. Форма нахождения урана и тория. Учитывая важное прогнозно-металлогенетическое значение миграционно способных форм урана, на радиогеохимических картах особо выделяются те комплексы горных пород, в которых фиксируются радиоактивные элементы, не связанные в кристаллических структурах породообразующих и акцессорных минералов.

4. Аномальные концентрации элементов-спутников урановой минерализации (Se, Mo, Cu, P и др.), а также повышенные содержания в породах сингенетических и эпигенетических битумов, организмов-концентраторов урана и т. д.

5. Аномальные соотношения радиогенных свинцов, в особенности повышенные количества Pb^{206} , а также данные о наличии радиационных дефектов в кристаллических структурах кальцитов, полевых шпатов и кварцев (по данным термолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса). Эти параметры необходимы для разбраковки геохимических аномалий и выделения зон мобилизации урана.

6. Геохимически специализированные геологические формации, возникновение которых связано с процессами осадконакопления и магматизма.

7. Районы и участки проявления рудоформирующих эпигенетических процессов, приводящих к возникновению локальных концентраций урана и тория. С этой целью на геологической основе показываются:

- а) региональные разломы, в пределах которых установлен гидротермальный привнос урана или тория;
- б) геохимическая характеристика границы выклинивания зон пластового окисления и областей питания кислородсодержащих ураноносных вод;

- в) участки локальных концентраций урана и тория (месторождения, рудопроявления и точки минерализации), классифицированные по типам основных геологических процессов (эпигенетических или сингенетических), приводящих к накоплению радиоактивных элементов.

Наибольшая концентрация урана связана с проявлением широкой гаммы эпигенетических процессов (эндогенных и экзогенных). В связи с этим, именно данный тип концентраций следует подчеркивать при вынесении локальных геохимических аномалий.

Пример крупномасштабной радиогеохимической карты приведен на рис. 5.1.

Фрагменты условных обозначений геохимической нагрузки для карт различного масштаба приведены на рис. 5.3.

5.1.7. Анализ результатов радиогеохимического картирования

Радиогеохимическое районирование и выделение на картах прямых и косвенных поисковых признаков ураноносности требует всестороннего анализа геологической и минералого-геохимической информации для выяснения закономерностей распределения и миграции элементов, прямо или косвенно связанных с формированием рудных скоплений металлов. Трудности такого анализа заключаются в том, что распределение в геологических формациях урана, тория и сопутствующих элементов обусловлено целым рядом факторов, главными из которых являются:

- 1) первичное рассеяние элементов, обусловленное процессами осадконакопления и магматизма;
- 2) перераспределение урана и тория в результате процессов регионального метаморфизма и гидротермальной деятельности;
- 3) миграция элементов в зоне гипергенеза в результате процессов выветривания и воздействия подземных вод.

С каждым из этих процессов может быть связано формирование рудных скоплений и радиогеохимических зон и провинций.

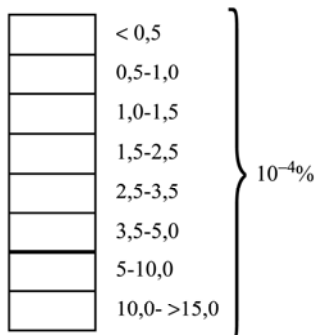
Выяснение индивидуального влияния различных геологических процессов на формирование радиогеохимических особенностей пород и классификация различных по масштабам проявления геохимических аномалий по условиям их возникновения являются первостепенными задачами анализа радиогеохимического материала.

В зависимости от масштаба исследований, особенностей геологического строения регионов и типов, проявленных в их пределах урановой или ториевой минерализации, анализ закономерностей распределения и миграции элементов и выявление на основе этого поисковых геохимических признаков оруденения могут быть различными.


На мелкомасштабных радиогеохимических картах основное внимание должно быть уделено выделению геохимических провинций и зон и выяснению их потенциальной рудоносности.

СОДЕРЖАНИЕ УРАНА




I. Геохимически однородные формации (коэффициент вариации $V_x < 40-50\%$)



II. Геохимически неоднородные формации ($V_x > 50\%$)

 Закраска полос соответствует содержанию урана в крайних типах пород

ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОДАХ

-  Уран сосредоточен преимущественно в породообразующих минералах
-  Уран приурочен к породообразующим и акцессорным минералам
-  Значительная часть урана (20-50%) находится в свободном состоянии

ТОРИЙ-УРАНОВОЕ ОТНОШЕНИЕ

Th/U	Значения	Характер штриховки	
Меньше нормального	< 2,5		Дифференцированные геологические формации
Нормальное	2,5-5,0	Штриховка отсутствует	Слабо дифференцированные геологические формации
Больше нормального	> 5,0		Дифференцированные геологические формации

A. ПЕРВИЧНО-СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПОРОД (показывается вне масштаба)

I. Интрузивные породы

- а б в (а – среднего, б – щелочного, в – кислого состава)
- × × + Существенно ураноносные (Th < 2,5)
 - × × + Ураноносно-ториеносные (Th/U = 2,5-5,0)
 - × × + Существенно ториеносные (Th/U > 5,0)

II. Вулканогенные породы

- а б в (а – среднего, б – щелочного, в – кислого состава)
- * * * Существенно ураноносные (Th < 2,5)
 - * * * Ураноносно-ториеносные (Th/U = 2,5-5,0)
 - * * * Существенно ториеносные (Th/U > 5,0)

III. Осадочные породы

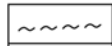

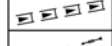
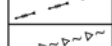
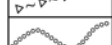


-  Ураноносные углеродисто-кремнистые сланцы
-  Ураноносные фосфориты
-  Ураноносные битуминозные известняки
-  Ураноносные фосфатизированные породы с костным детритом
-  Ураноносные битуминозные глины
-  Ториеносные и ураноносно-ториеносные конгломераты и россыпи
-  Границы выклинивания зоны пластового окисления

Рис. 5.3. Фрагмент условных обозначений радиогеохимических карт мелкого масштаба (Радиогеохимические исследования, 1974)

Геохимическая провинция – крупный геоструктурный элемент земной коры, вещество которого характеризуется специфическими особенностями и определенной степенью геохимической дифференцированности, запечатленной в содержании и соотношении петрогенных и редких элементов в результате проявления всего комплекса геологических процессов (Радиогеохимические исследования, 1974).

С учетом величины геохимического фона радиоактивных элементов, степени неоднородности их распространения и направленности миграции выделяются три группы радиогеохимических провинций: слабодифференцированные, дифференцированные и высокодифференцированные, которые, в свою очередь, могут быть подразделены на несколько типов в зависимости от геохимической характеристики и геологических процессов, ответственных за миграцию урана и тория.

К слабодифференцированным радиогеохимическим провинциям могут быть отнесены области развития геологических формаций с однообразным близким к кларку или пониженным содержанием урана и тория.

Дифференцированные геохимические провинции представлены во всех типах структур группой или группами геологических формаций, характеризующихся накоплением урана и тория в результате проявления какого-либо одного из ведущих процессов: а) экзогенных – формирование глинистых и мергелистых формаций платформ с организмами-концентраторами и фосфоритами, углеродистых формаций складчатых областей и платформ, ураноносно-ториеносных конгломератопесчаниковых формаций щитов и др.; б) эндогенных – образование гранитоидных формаций калиевого ряда на щитах и в складчатых областях.

К высокодифференцированным геохимическим провинциям относятся провинции, в которых распространены породы с наиболее высоким и неоднородным распределением урана и тория в результате наложения различного рода сингенетических и эпигенетических подготовительных и рудоформирующих процессов. Наиболее широко и интенсивно процессы обогащения пород ураном и рудогенез проявились здесь в связи с тектономагматической активизацией, а также в районах, где фиксируется многократное накладывающееся друг на друга проявление эпох гранитизации и гранитообразования. Важным в металлогеническом отношении типом высокодифференцированных радиогеохимических провинций являются области, где процессы эндогенной дифференциации наложились на участки сингенетического накопления урана в углеродисто-кремнистых и глинистых формациях.

Следующим этапом в интерпретации результатов радиогеохимического картирования является выделение внутри дифференцированных провинций геохимически аномальных зон, возникающих в результате развития наложенных (эпигенетических) процессов. Наложенные процессы, наряду с образованием месторождений и связанных с ними первичных ореолов в около-

рудно-измененных зонах, приводят к возникновению широких полей с чередующимися повышенными или пониженными содержаниями урана и сопутствующих элементов в горных породах. Такие широкие геохимические поля с резко неоднородным распределением рудных элементов могут быть классифицированы как зоны нарушения первично-конституционального распределения металлов. По размерам они в десятки и сотни раз превышают размеры первичных ореолов.

Выделяют следующие основные минералого-геохимическими признаки этих зон (Радиогеохимические исследования, 1974):

1. Широкое развитие гидротермально-метасоматических и других измененных пород различных фаций глубинности и кислотности-щелочности воздействовавших растворов. В связи с этим, в породах очень часто проявлено нарушение нормального (обусловленного процессами осадконакопления и магматизма) содержания и соотношения щелочей (K, Na) и других петрогенных элементов.

2. Резкое увеличение степени неоднородности распределения урана и тория, связанное с наличием в измененных породах повышенных и пониженных содержаний элементов (увеличение коэффициента вариации до 60–80 % и более, а иногда и изменение закона распределения элементов).

3. Резкие колебания торий-уранового отношения (от 0,5–1 и менее, до 5–10 и более), что указывает на существенно различный характер миграции урана и тория при метасоматических изменениях.

4. Присутствие в породах ореолов повышенных содержаний элементов-спутников урановой и ураноториевой минерализации. Набор этих элементов может меняться в зависимости от характера метасоматических изменений и типа оруденения (Th, P, Zr, Sr, TR и др. – апатит-урановая рудная формация; Mo, Pb, As, Си и др. – молибденит-настурановая рудная формация и т. д.).

Образование зон с нарушенным первично-конституциональным распределением элементов является по существу следствием проявления одной из сторон рудного процесса, с которым, наряду с формированием скоплений урана и тория, связано более значительное по масштабам перемещение (рассеяние и концентрация) рудогенных элементов в горных породах.

В складчатых областях зоны с нарушенным первично-конституциональным распределением тяготеют, как правило, к системам глубинных разломов, в чехле платформы – к проницаемым (пористым) отложениям артезианских бассейнов с усиленной инфильтрацией кислородсодержащих подземных вод.

Дальнейшая детализация зон нарушения первично-конституционального распределения элементов с помощью средне- и крупномасштабных радиогеохимических карт состоит в выделении внутри них участков с повышенными и пониженными содержаниями урана.

Зоны с нарушенным первично-конституциональным распределением элементов представляют собой сочетание участков, в пределах которых проявился преимущественный привнос металлов (зона привноса), и площадей, где предположительно фиксируется их вынос (зона выноса). Зоны привноса элементов прослеживаются обычно вдоль тектонически ослабленных структур или в хорошо проницаемых образованиях по наличию ореолов повышенных и слабоповышенных содержаний урана в разнообразных по составу и происхождению породах (рис. 5.1). В этих породах отмечается, как правило, преимущественное уменьшение торий-уранового отношения (до 1 и ниже), увеличение содержания легкоподвижного урана, изменение форм нахождения металла, а также аномальные концентрации радиогенных (урановых и ториевых) свинцов и элементов-спутников урановой минерализации.

Термин «зона привноса элементов» отражает генетическую сторону формирования аномальных концентраций элементов в горных породах, зонах околорудных изменений и рудах. Сходство минеральных эпимагматических ассоциаций, одинаковый набор рудных элементов и близкие их соотношения, а также приуроченность к общим геологическим структурам свидетельствуют в большинстве случаев об едином источнике образования и генетическом родстве рудных скоплений урана и ореолов слабоповышенных его содержаний в горных породах.

Выделение на крупномасштабных радиогеохимических картах зон привноса урана, значительно (в десятки раз) превышающих размеры рудных тел и первичных ореолов рассеяния, имеет большое значение при прогнозировании, так как подобные зоны фиксируют положение рудных узлов и отдельных месторождений.

В зависимости от характера проявления эпигенетических процессов и состава вмещающих пород минералого-геохимическая характеристика зон привноса урана достаточно разнообразна.

Наибольшее поисковое значение имеют следующие типы геохимических аномалий (зон привноса урана):

1) экзогенные диагенетические, отличающиеся равномерным характером распределения концентраций металла и приуроченностью к определенным литолого-стратиграфическим горизонтам пород (углеродистоглинистым или кремнистым сланцами, фосфоритам и т. д.), часто совместно с Р, V, As и другими элементами;

2) экзогенные эпигенетические (совместно с Se, Mo, V, Си и другими элементами), приуроченные к терригенным, преимущественно платформенным отложениям и к нижней границе зон пластового окисления;

3) эндогенные сингенетические, связанные с магматическими образованиями, приуроченные к отдельным разновидностям пород – щелочным

гранитам, нефелиновым сиенитам (обычно в эндоконтактовых частях интрузий) – совместно с Th, Ta, Nb, Zr и другими элементами;

4) эндогенные эпигенетические (U, Th, W, Mo, Ta, Nb и другие элементы), связанные с высоко- и среднетемпературными постмагматическими изменениями пород (преимущественно гранитоидов), протекающими в субвулканических и гипабиссальных условиях (грейзенизация, альбитизация, микроклинизация и др.);

5) эндогенные эпигенетические совместно с Mo, Pb, As, Си и другими элементами, возникающие в разнообразных по составу и возрасту породах в связи с низко- и среднетемпературными гидротермально-метасоматическими преобразованиями.

Кроме зон повышенных концентраций элементов в горных породах интерес для прогнозирования и выяснения условий возникновения эпигенетического уранового оруденения представляют также участки с пониженными против фонового интервала (или интервала генерального среднего) содержаниями урана. В общем случае уменьшение концентрации элементов в горных породах может быть связано с различными геологическими процессами, в том числе и первичными процессами осадконакопления и магматизма, приводящими к обеднению ураном отдельных фациальных зон бассейна седиментации (бедных органикой) или магматических камер (центральные их части). В большинстве же случаев уменьшение содержания урана (обычно при сохранении концентрации тория) увязывается с последующими наложенными процессами (метаморфическими, гидротермально-метасоматическими, инфильтрационными и др.), которые приводят к выносу из горных пород легкоподвижных соединений.

Выделение зон проявления преимущественного выноса урана представляет значительно большие трудности, нежели участков с повышенными концентрациями элементов.

Уменьшение содержания урана, связанное с низко- и среднетемпературным проявлением гидротермального метасоматоза, сопровождается также увеличением торий-уранового отношения, понижением количеств подвижного урана и т. д. В отличие от зон привноса участки предполагаемого выноса урана располагаются, как правило, в однотипных породах (кварцполевошпатовых песчаниках, вулканогенных породах липаритовой формации или других) и охватывают иногда значительные площади.

Заключительным этапом анализа минералого-геохимических данных является оценка потенциальной рудоносности выделенных радиогеохимических провинций и зон на основе прямых поисковых признаков урановой минерализации и косвенных критериев, вытекающих из особенностей формирования геохимического фона горных пород и геологических формаций.

Несомненно, что приемы интерпретации радиогеохимических данных на основе картографического способа изображения характера распределения и миграции атомов не ограничиваются рассмотренными задачами.

5.2. Использование радиоактивных элементов при решении геологических задач

Радиоактивные элементы, благодаря возможности экспрессного их определения в полевых и лабораторных условиях, получили широкое применение в решении разнообразных геологических задач. Еще в начале XX века В.И. Вернадский отмечал, что познание радиохимии планеты (радиогеохимии – прим. автора) – ключ к решению многих основных геологических проблем (Вернадский, 1954). Благодаря радиогеохимии произошли глубокие изменения в понимании многих геологических проблем. Некоторые из них были рассмотрены еще В.И. Вернадским, другие только намечены им, третьи обозначились только сейчас в результате научно-технического прогресса. Из наиболее важных фундаментальных проблем, влияющих на целый комплекс сопряженных научных и прикладных вопросов, можно отметить следующие (Наумов, Омеляненко, 1996):

1. Энергия радиоактивного распада и тепловой баланс Земли.
2. Бренность атомов и геохронология.
3. Радиогеохимические маркеры геологических процессов.
4. Радиогеология ноосферы, состояние и перспективы развития всей биосферы.

В прикладных геологических исследованиях наиболее популярно использование урана и тория как индикаторов геологических процессов и в решении вопросов геохронологии. Широко используются уран, торий и калий для фациального и формационного анализа, для прогнозирования и поисков нерадиоактивных металлов и для решения других задач.

5.2.1. Энергия радиоактивного распада и тепловой баланс Земли

В проблеме теплового баланса Земли открытие внутренних, собственно земных радиоактивных источников тепла, подготовило почву для новых, ранее невозможных, представлений о холодной агломерации Земли, ставших обычными в современном научном мышлении. В господствовавших ранее теориях Канта-Лапласа, Джинса и других, требовалось наличие исходных внешних источников тепла, приводивших к естественным представлениям об огненно-жидком первичном состоянии планеты. С этими исходными положениями непосредственно связаны представления о ранней геологической истории планеты, вся геология докембрия, а также в конечном счете и геология более поздних периодов развития планеты, ее коры.

Дальнейшее развитие этой проблемы поставило новые вопросы о вымерших радиоактивных изотопах в составе ранней Земли, определявших иной тепловой баланс планеты, чем установленный в настоящее время, и о соответствии наблюдаемых в настоящее время реальных тепловых потоков модельным построениям, основанным на существующих представлениях о распределении радиоактивных элементов во всем объеме планеты. Несмот-

ря на разницу содержания радиоэлементов в континентальной и океанической коре, реальные тепловые потоки между ними практически не различаются между собой. Отсутствие прямой пропорциональной зависимости между генерацией радиогенного тепла и фиксируемым тепловым потоком ставит вопрос о соответствии реального и модельного распределения радиоэлементов в разрезе земной коры и мантии и о доли радиогенного тепла в общем тепловом балансе планеты.

5.2.2. Уран и торий – индикаторы геологических процессов

Исследования рудно-магматических систем (магматиты → метасоматиты → руды), указывают на весьма высокое индикаторное значение урана и тория для решения вопросов теории и практики рудогенеза, прогнозирования, поисков и оценки эндогенных месторождений полезных ископаемых (Рихванов, 2002).

Радиогеохимические особенности главных геологических формаций полициклических и полихронных складчатых областей свидетельствуют о том, что структурно-формационные комплексы разных геотектонических эпох, этапов и стадий развития характеризуются своими специфическими особенностями накопления радиоэлементов и их пространственной локализацией.

На этапах сводово-глыбового развития и тектоно-магматической активизации формируются радиогеохимически специализированные магматические комплексы, которые во многом определяют специфику радиогеохимического фона, потенциальную редкометалльную рудоносность и радиогеохимические особенности последующих гидротермально-метасоматических образований.

Например, по радиогеохимическим особенностям среди интрузивных пород Алтае-Саянской складчатой области могут быть достаточно уверенно выделены геодинамические и геохимические типы гранитоидов, и по этим параметрам они могут быть сопоставлены с различными потенциально рудоносными интрузиями других регионов и континентов.

Важной величиной, характеризующей магматическую породу, является отношение Th к U. Для магматических образований этот показатель находится (для разных типов пород) в интервале от 2,5 до 5, что, согласно многочисленным определениям и расчётам, характерно для пород земной коры, мантии и планеты в целом (3,3–4,2). Отклонение от этих показателей, особенно в сторону уменьшения (2 и менее), в подавляющем большинстве случаев свидетельствует о метасоматическом преобразовании магматических пород (фонолиты, нефелин-эпилейцитовые сиениты, калгутиты, редкометалльные сподуменовые граниты и т. д.) или о метасоматической природе характеризующих образований, имеющих магматопоподобный облик (гранитопоподобные, эффузивовидные и другие породы).

Метасоматические образования различных формационных типов (рядов), формирующиеся на разных этапах развития складчатой области, имеют свои специфические радиогеохимические особенности как по уровням накопления радиоэлементов, так и по формам их нахождения, что прежде всего определяется физико-химическими параметрами гидротермального процесса, геохимической специализацией гидротермальных флюидов и т. д.

Основными этапами формирования радиогеохимически специализированных метасоматитов и эпигенетического перераспределения, а также накопления урана являются эпохи тектономагматической активизации.

Установлена отчётливая тенденция изменения радиогеохимических особенностей рудных формаций Алтае-Саянской складчатой области в процессе её развития (Рихванов, 2002). Процессы формирования гидротермально-метасоматических месторождений сопровождаются существенным перераспределением радиоактивных элементов с образованием зон перераспределения, что отчётливо фиксируется при радиогеохимических исследованиях. Это позволило создать генерализованную модель поведения радиоактивных элементов в метасоматическом процессе (рис. 3.12).

Среди рудных формаций Алтае-Саянской складчатой области выделяются ураново-рудные, урансодержащие и «безурановые» месторождения. Они характеризуются резко различными радиогеохимическими параметрами. Наблюдается общее увеличение содержания урана и тория от рудных формаций, формирующихся на ранних этапах развития складчатой области, к рудным формациям, связанным с заключительными этапами её формирования. Устанавливается отчётливое снижение торий-уранового отношения. Среди рудных объектов выделяются группы месторождений, имеющих комплексный характер (железоурановые, золотоурановые и др.), окончательный радиогеохимический облик которых сформировался после проявления поздних процессов тектономагматической активизации. Наличие избыточных концентраций урана в рудах некоторых неурановых месторождений является радиационно-опасным фактором как для работающих лиц на горнодобывающем предприятии, так и населения, проживающего в данном месте, что необходимо учитывать в программах социально-эколого-экономического развития района.

Уровни накопления урана и тория в гидротермальных минералах, величина их отношения и сила корреляционной связи являются показателями генезиса и рудно-формационной принадлежности месторождений полезных ископаемых.

Состав и количество урана и тория в минералах в форме неструктурных примесей адекватно отражают минерагенические особенности флюидно-гидротермальных систем, функционирующих в тот или иной момент времени, в том или ином блоке земной коры. В специализированных на уран блоках земной коры содержания урана и тория в пирите, кварце, флюорите, хлорите и других минералах выше, нежели в этих же минералах, но взятых на участках земной коры не специализированных на уран.

Максимум накопления урана фиксируется в минералах, образующихся близко одновременно с формированием урановой минерализации. При этом изменяется не только концентрация, но и характер распределения урана в минералах. Вместо форм равномерного (молекулярного) рассеяния в минерале на периферии рудных зон или в ранних ассоциациях металл концентрируется в виде неструктурной примеси собственных минералов.

Чрезвычайно важным индикаторным показателем является величина отношения Th к U. Это отношение (от Солнечной системы в целом ($\text{Th}/\text{U} = 3,72$) до её планет, Луны ($\text{Th}/\text{U} = 3,55$), метеоритов ($\text{Th}/\text{U} = 2,5-8,6$), магматических образований) находится в чрезвычайно узком интервале значений (2,5–5,5) при преобладании значений в пределах 3,5–4,5, что предполагает существование общей закономерности в распространении тория и урана, определяющейся законами мироздания.

На факт постоянства соотношения тория и урана в земных образованиях обращали внимание Э. Розерфорд в 1904 году и Б. Болтвуд в начале XX века.

Эта система отношений выдерживается во многих горных породах, за исключением пород хемо- и биогенного происхождения, а также продуктов метаморфизма и метасоматизма.

Для магматических пород торий-урановое отношение может быть критерием правильности отнесения исследуемых пород к магматитам. Если величина $\text{Th}/\text{U} < 2$, а особенно < 1 , то с уверенностью можно утверждать, что изучаемая выборка относится не к магматическим образованиям, а к метасоматически преобразованным породам.

Исключение могут составить ультраосновные породы и примитивные океанические базальты, характеризующиеся низкими уровнями содержания естественных радиоактивных элементов и практически всегда находящиеся в стадии метасоматического (метаморфического) преобразования.

В связи с тем, что современные аналитические методы (ICP-MS и др.) дают возможность достоверно определять содержание урана и тория практически в любых породах, то при характеристике тех или иных петрохимических или металлогенических типов пород существует радиогеохимический критерий проверки чистоты выборки, характеризующей магматический объект.

Например, в Горном Алтае выделен новый тип редкометалльных литиевых гранитов (Аллахинский массив), но породы данного массива характеризуются аномально низкими отношениями тория к урану (меньше 1). Это ставит под сомнение возможность выделения этого нового типа гранитоидов. Аналогичные ситуации нередко имеют место и в других районах.

Весьма показательны при анализе осадочных пород радиогеохимические характеристики, в том числе торий-урановые отношения. На примере изучения толщ докембрия Енисейского кряжа Ф.П. Кренделевым и др. установлены закономерности изменения, связанные с прерывистостью осадконакопления и сменой областей сноса.

Об индикаторной роли естественных радиоактивных элементов можно судить и по результатам изучения плейстоценовых флювиогляциальных отложений в виде прекрасно сформированных ленточных глин Алтая разного возраста. Так, наиболее древние из них, с возрастом около 260 тыс. лет имеют высокое торий-урановое отношение (8,2), а по уровню накопления Th (18 г/т) они близки к глинистым отложениям Баренцева моря. Близкими к этому показателям являются ленточные глины с возрастом около 25–30 тысяч лет ($Th/U = 10$; $Th = 18,3$), тогда как аналогичные образования с возрастом 100 тысяч лет имеют радиогеохимические показатели, близкие к современной оценке верхней континентальной коры ($Th/U = 3,5$; $Th = 10,2$ г/т). Это свидетельствует об изменении состава материала области формирования ледников. Наличие осадочных толщ с высоким торий-урановым отношением может свидетельствовать о существовании в Горном Алтае коры высокой степени зрелости, подвергшейся интенсивной ледниковой переработке. Небезынтересно отметить, что отложения озерно-аллювиальных песчано-гравийных комплексов верхних террас р. Катунь (нижняя часть среднего плейстоцена) по радиогеохимическим характеристикам близка к составу верхней континентальной земной коры ($Th/U = 3,1-5,4$; $Th = 9,2-12$) и к составу ленточных глин с возрастом 100 тыс. лет (район пос. Иня, Республика Алтай).

Ф.П. Кренделевым в своих исследованиях отмечается, что в зонах проявления гидротермально-метасоматических процессов увеличивается и дисперсия в распределении триады естественных радиоактивных элементов (U, Th, K). При этом делается чрезвычайно важный фундаментальный теоретический и практический вывод о том, что *«в пределах однородного распределения естественных радиоактивных элементов нельзя рассчитывать на обнаружение эндогенных концентраций нерадиоактивного рудного сырья»*. Этот вывод, по существу дела, является парадигмой радиогеохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых, в том числе и неметаллических. Так, показатели дисперсии распределения естественных радиоактивных элементов, нарушение корреляционных связей между ЕРЭ и отношение ЕРЭ используются при прогнозировании и поисках месторождений углеводородов, разбраковке структур по степени их благоприятности для локализации углеводородов.

Ф.П. Кренделев с коллегами (Кренделев и др., 1976) установил, что индикаторной ролью обладают и величины взаимосвязи радиоактивных элементов с другими рудными компонентами. Так, например, для гидротермальных месторождений зон тектономагматической активизации Забайкалья является характерной корреляционная связь естественных радиоактивных элементов с Mo, Ag, Sb, Hg и некоторыми другими элементами. Этот вывод подтвержден нами при изучении рудных формаций Алтае-Саянского региона.

Ф.П. Кренделевым высказана идея по использованию *«...меченных природой атомов как трассеров процессов и мест концентрации нерадиоактивных элементов»*. Она нашла подтверждение в работах как российских

геологов А.А. Смыслова, В.Е. Плющева, Н.П. Ермолаева, В.М. Гавшина, Н.Г. Сыромятникова и многих других, так и за рубежом (Allere С.V., Hamilton E.I., et. al.). Эти идеи постоянно обсуждаются на международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 1996, 2004, 2009) и других симпозиумах, совещаниях и конференциях, на которых обсуждаются вопросы поисковой и прикладной геохимии (Иркутск, 1994; Москва, 2001; Томск, 2003; и др.).

Доказана возможность использования урана и тория в качестве радиоизотопных индикаторов климатических условий современной и четвертичной седиментации (Пампура, Сандимиров, 1996).

Естественные радиоактивные элементы могут быть индикаторами не только природных геологических процессов, но и техногенных (антропогенных) трансформаций среды обитания человека. В зоне техногенеза, как показывают наши исследования, также происходят существенные изменения радиогеохимических параметров как по уровню их накопления, так и по их соотношению.

«Всюдность» радиоактивных элементов, их прекрасные ядерно-физические характеристики, наличие большого объема информации по общим геохимическим особенностям урана и тория в природных процессах позволяют быть уверенным, что естественные радиоактивные элементы и продукты их радиоактивного распада (^{234}U , ^{210}Po , Rn и др.) использовались, используются и будут использоваться как индикаторы для решения многих вопросов в науках о Земле, биологии и экологии, в технологических процессах.

5.2.3. Применение радиогеохимических и радиометрических методов для геологического картирования

Применение радиогеохимических и радиометрических методов для геологического картирования рационально в том случае, если породы исследуемой территории значимо различаются по содержанию урана, тория и калия. Все радиогеохимические и радиометрические работы необходимо тесно увязывать с геологическими наблюдениями.

В целях успешного применения полевых радиометрических методов для геологического картирования необходимо выполнять работы в несколько этапов.

I. Предварительная оценка целесообразности использования радиогеохимических методов на конкретной территории выполняется на основе изучения имеющихся данных по геологическому строению района и общих геохимических закономерностей распределения U, Th и K. В качестве примера можно привести следующие закономерности (Гитаева, 2000).

1. В одном и том же формационном ряду изверженных пород содержание U, Th и K закономерно возрастает от ультраосновных к основным породам, а далее – к средним и кислым.

2. Повышение щелочности изверженных пород (особенно содержания К) сопровождается возрастанием концентрации U и Th.

3. Близкие по петрохимическому составу разновозрастные гранитные интрузии обычно различаются по радиоактивности, причем молодые интрузии более радиоактивны, чем древние.

4. Для крупных многофазных дифференцированных интрузий гранитоидов характерно увеличение содержания U и Th от ранних фаз к более поздним и от внутренних фаций к краевым.

5. Метасоматически измененные участки пород обычно более радиоактивны, чем те же породы, не затронутые метасоматозом.

6. Гидротермальные изменения пород, как правило, сопровождаются повышением содержания U, а иногда и Th.

7. Зоны тектонических нарушений часто обладают более высокой радиоактивностью по сравнению с вмещающими породами как за счет гидротермального изменения пород тектонической зоны, так и за счет скопления Rn в трещинах.

8. Среди осадочных пород наименьшей радиоактивностью обладают чистые известняки и эвапоритовые отложения (гипс, соль).

9. В ряду кластических осадочных пород наблюдается последовательное возрастание содержания урана и тория от грубообломочных пород к аргиллитам. При этом следует учитывать наличие высокордиоактивных конгломератов, широко распространенных в обрамлениях древних платформ. Радиоактивность конгломератов часто зависит от состава цемента.

10. В осадочных породах одного и того же литологического типа нередко отмечаются локальные участки и зоны с повышенной радиоактивностью. Они, как правило, связаны с обогащением органическим веществом, фосфором, гидроокислами Fe и др.

II. Перед началом работ необходимо оценить мощность рыхлых отложений. Элювиальный и элювиально-делювиальный покров, как правило, наследует радиоактивность подстилающих коренных пород. В то же время надо помнить, что рыхлые образования мощностью около 0,5 м, генетически не связанные с коренными породами, будут полностью экранировать излучение от коренных пород.

III. На первом этапе полевых исследований требуется провести серию измерений радиоактивности конкретных пород района в искусственных или естественных обнажениях для создания реперной шкалы.

IV. Выбор радиогеохимических методов определяется поставленной задачей. Для геологического картирования используют все радиометрические методы обязательно в сочетании с геологическими. Аэрогамма-спектрометрический метод удобно использовать для картирования крупных по площади выходов горных пород, различающихся своей γ -активностью. Этим методом отчетливо оконтуриваются интрузии гранитов (15–20 мкР/ч) на фоне вмещающих пород, обладающих существенно более низкой

γ -активностью (около 8 мкР/ч). В Восточной Сибири с помощью аэрогаммаметода удалось расчленить разновозрастные интрузии гранитов, что не удавалось сделать петрографическими методами: каледонские граниты обладали минимальной γ -активностью (6–7 мкР/ч), киммерийские – максимальной (10–30 мкР/ч), а варисские – промежуточной. В пределах Колымской платформы тем же методом были выделены участки развития кислых эффузивов (8–20 мкР/ч) среди эффузивов среднего состава (2–6 мкР/ч). Применение аэрогаммаспектрометрических измерений расширяет возможности метода, позволяя дифференцировать породы не только по суммарной гамма-активности, но и по содержанию U, Th и K.

Важной величиной, характеризующей магматическую породу, является отношение Th к U. Для магматических образований этот показатель находится (для разных типов пород) в интервале 2,5–5. Такие же значения характерны для земной коры, мантии и планеты в целом (3,3–4,2). Отклонение от этих показателей, особенно в сторону уменьшения (2 и менее), в подавляющем большинстве случаев, по нашим данным, свидетельствует о метасоматическом преобразовании магматических пород (фонолиты, нефелин-эпидейцитовые сиениты, калгутиты, редкометалльные сподуменовые граниты и т. д.) или о метасоматической природе характеризуемых образований, имеющих магматопоподобный облик (гранитопоподобные, эффузивовидные и другие породы, достаточно широко охарактеризованные в работах Ф.Н. Шахова, Б.Н. Лапина, В.Г. Крюкова, В.П. Ковалёва и др.).

Наземную γ -съемку применяют как в качестве самостоятельного метода, так и для уточнения результатов аэрогаммасъемки. Пешеходная съемка обычно используется для картирования небольших по площади объектов: оконтуривания не крупных массивов изверженных пород, выделения отдельных фаз и фаций, а также метасоматически измененных зон, жил и даек, прослеживания зон разломов.

Для уточнения геологических границ, скрытых толщей наносов мощностью от 1 до 8 м, нередко используют радоновую съемку совместно с гелиевой и ртутной съемкой и с измерением γ -активности. Особенно хорошие результаты дает радоновая съемка в сочетании с газовой (CH_4 , CO_2) и γ -съемкой при картировании зон разломов.

Повышение содержания радона в зонах разлома нашло интересное использование для исследования современных тектонических движений в областях повышенной сейсмичности. В период Ташкентского землетрясения 1966 г. было замечено, что концентрация радона в подземных водах начинает возрастать за несколько дней до землетрясения, повышаясь в 5–7 раз непосредственно перед толчком. В момент сильного толчка содержание радона в воде резко падало (до 10 раз), а затем медленно поднималось до нормы (Уломов, Мавашев, 1967). Считают, что задолго до толчка начинают вскрываться трещины в зонах тектонических нарушений, поровые растворы сообщаются с гравитационными и радон поступает в воду. В момент толчка, видимо, происходит резкая потеря образовавшегося радона. Затем кон-

центрация радона постепенно возрастает до первоначального уровня за счет накопления из радия. Предполагают, что этот метод в комплексе с другими можно использовать для прогнозирования землетрясений.

5.2.4. Применение радиогеохимических методов для прогнозирования и поисков нерадиоактивного сырья

Радиогеохимия нашла широкое применение для решения различных задач при поисках и оценке месторождений нерадиоактивного сырья. Этим вопросам посвящено много специализированных исследований. С 1962 г. в Советском Союзе издавались специальные выпуски, посвященные использованию радиоактивных методов при поисках и разведке нерадиоактивного сырья.

Применение радиометрических методов для поисков и разведки месторождений нерадиоактивных полезных ископаемых возможно в том случае, если с рудным элементом генетически либо парагенетически связаны радиоактивные элементы или рудные тела по радиоактивности отличаются от вмещающих пород. Наиболее устойчивые парагенетические ассоциации дают уран и торий с лантаноидами, иттрием, ниобием, танталом, цирконием и гафнием. Известны ассоциации урана с молибденом, ванадием, селеном и фосфором, тория с фосфором и алюминием. Для поисков нерадиоактивных полезных ископаемых целесообразно применять радиометрические методы, которые могут использоваться на всех стадиях работ, начиная с поисков рудоконтролирующих структур и кончая оконтуриванием рудных тел и приближенной оценкой запасов. В зависимости от стадии поисковых работ используются те или иные радиогеохимические методы. Наиболее эффективно проведение первичных поисков аэрогаммаметодом с наземной проверкой пешеходной γ -съемкой, а на закрытых участках – шпуровой съемкой, каротажем.

Во всех работах, связанных с радиометрическими поисками нерадиоактивных полезных ископаемых, более эффективно применение γ -спектрометрических методов. Опыт показал, что распределения отношений Th/U , K/U и K/Th дают более контрастные аномалии, чем поля суммарной γ -активности (Аэрогаммаспектрометрический метод поисков рудных месторождений, 1977 и др.). Рациональный комплекс методов, применяемых в каждом конкретном случае, зависит от многих факторов: масштаба месторождения, мощности перекрывающих наносов и наличия в них ореолов рассеяния, концентрации и отношения U , Th , K в этих ореолах и т. д.

Поиски фосфоритов. Для большинства месторождений фосфоритов характерно повышенное относительно кларка содержание урана и пониженное – тория (Титаева, 2000). При этом наблюдается положительная корреляционная связь между содержанием U и P_2O_5 . Это позволяет использовать γ -спектрометрический метод для поисков месторождений фосфоритов. Наиболее контрастные аномалии получаются, если использовать отношение $\text{U}(\text{Ra})/\text{Th}$. Кроме того, радиометрический метод может быть применен для экспрессного анализа P_2O_5 в сырье (Рихванов и др., 1993).

Поиски бокситов. Бокситы, являющиеся производными латеритных кор выветривания, обычно отличаются повышенным содержанием тория (30–70 г/т при фоне 5–10 г/т) и низким содержанием калия (< 0,5 %). Содержание урана либо близко к кларку, либо несколько повышено. Для поисков бокситов применяют γ -спектрометрический метод. Оконтуривание аномалий проводят по величине отношения Th/K, по которой достигается максимальная контрастность.

Поиски редкоземельного и тантал-ниобиевого оруденения. Редкоземельные и тантал-ниобиевые руды всегда содержат в своем составе изоморфную примесь тория и урана. Редкометалльные месторождения в карбонатах или древних щелочных метасоматитах выделяются на фоне вмещающих пород повышенной γ -активностью, обусловленной аномалиями K, U и Th. γ -Спектрометрические измерения дают возможность более детально исследовать строение рудных тел, глубину эрозионного среза, характер проявления метасоматических процессов по величине отношений Th/U, K/U, K/Th. В ряде случаев наблюдается корреляция U-Nb, Th-Ta, которая позволяет использовать γ -спектрометрический метод для приближенной оценки запасов на месторождении. Такой метод был применен, например, для оценки запасов тантала и ниобия на редкометалльном месторождении Халзан Бурегтей в Республике Монголия.

Прогнозирование и поиски золотосеребряных и молибденовых месторождений

Исследованиями Э.Я. Островского и А.М. Портнова (1970, 1972, 1984) установлен антагонизм калия и тория в некоторых типах гидротермального оруденения, главным образом сульфидного золотосеребряного и молибденового. Природа этого явления заключается в различной геохимии калия и тория в низкотемпературном щелочном процессе.

Аэрорадиогеохимическая съемка, проведенная в различных районах СССР параллельно с наземными исследованиями, показала, что для измененных изверженных пород характерна высокая положительная корреляция между торием и калием. В то же время для измененных пород и рудных тел гидротермальных месторождений установлено резкое снижение коэффициента корреляции между торием и калием (Портнов, 1984). Возможна даже отрицательная корреляция, когда увеличение содержания одного элемента сопровождается снижением концентрации другого (рис. 5.4).

Другими словами, зоны околорудных гидротермально измененных пород отличаются от вмещающих их безрудных пород нарушением корреляционных связей между калием и торием. Очевидно, что такие нарушения будут присущи и другой паре: урану и торию (Поцелуев, 1983; Рихванов, 2002). Совместное исследование этих пар элементов обеспечивает более эффективный прогноз гидротермальных низкотемпературных месторождений не только золота и серебра, но и большой группы других металлов.

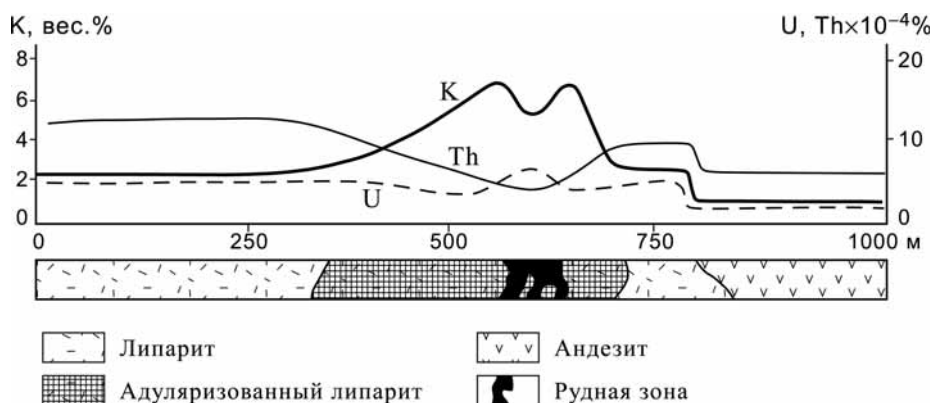


Рис. 5.4. Радиогеохимический профиль через рудную зону золотосеребряного месторождения (по А.М. Портнову, 1984)

Поиски бериллиевых месторождений. Щелочные метасоматиты, с которыми связаны месторождения бериллия, как правило, отличаются повышенной радиоактивностью по сравнению с вмещающими породами (Титаева, 2000). Обычно это высокие концентрации Th в предрудных щелочных метасоматитах, где в составе щелочей преобладает Na. На позднегидротермальном этапе потенциал Th в растворах падает и более заметную роль начинает играть уран. Наиболее высокая активность калия связана с участками развития калиевого метасоматоза.

Разведка калийных месторождений. Гамма-активность калий-содержащих минералов, обусловленная присутствием радиоактивного изотопа ⁴⁰K, позволяет применять радиометрические методы при разведке калийных месторождений. Наиболее эффективно использование γ -каротажа. Существует мнение, что γ -каротаж может давать более представительные результаты при подсчете запасов, чем химическое опробование керна (Титаева, 2000).

Поиски углеводородного сырья. Работами многих исследователей установлена возможность поисков нефтяных и газовых месторождений с помощью радиогеохимических методов. Основанием для этого является уменьшение интенсивности γ -поля, наблюдаемое над большинством нефтегазоносных залежей. Отрицательная γ -аномалия над залежью часто окружена кольцом слегка повышенной (на 10–15 %) γ -активности. Эти факты позволяют использовать аэрогаммасъемку, а также наземную γ -съемку для оконтуривания нефтегазоносных залежей.

Радиогеохимические съемки при поисках месторождений нефти и газа относятся к группе так называемых полупрямых методов. Их применение базируется на представлениях о вторичной субвертикальной миграции углеводородных и неуглеводородных компонентов от скоплений нефти и газа к дневной поверхности. За время существования залежи во вмещающие ее породы рассеивается значительное количество углеводородов, углекислого газа, сероводорода, водорода и др. Эпигенетический углеводород и другие компоненты, находясь в породах надпродуктивного комплекса, за счет

большой энергетической емкости углеводородных соединений активизируют окислительно-восстановительные процессы. Образующиеся при активном участии микроорганизмов вода и углекислый газ – конечные продукты распада углеводородов, так же, как сероводород и другие, мигрирующие из залежи компоненты, активно участвуют в постседиментационном минералообразовании и перераспределении химических элементов, в том числе и радиоактивных. Вторичные изменения пород в областях углеводородного насыщения приводят к трансформации геохимических и геофизических полей, по которым и судят о присутствии, размерах и конфигурациях нефтегазовых залежей (рис. 5.5).

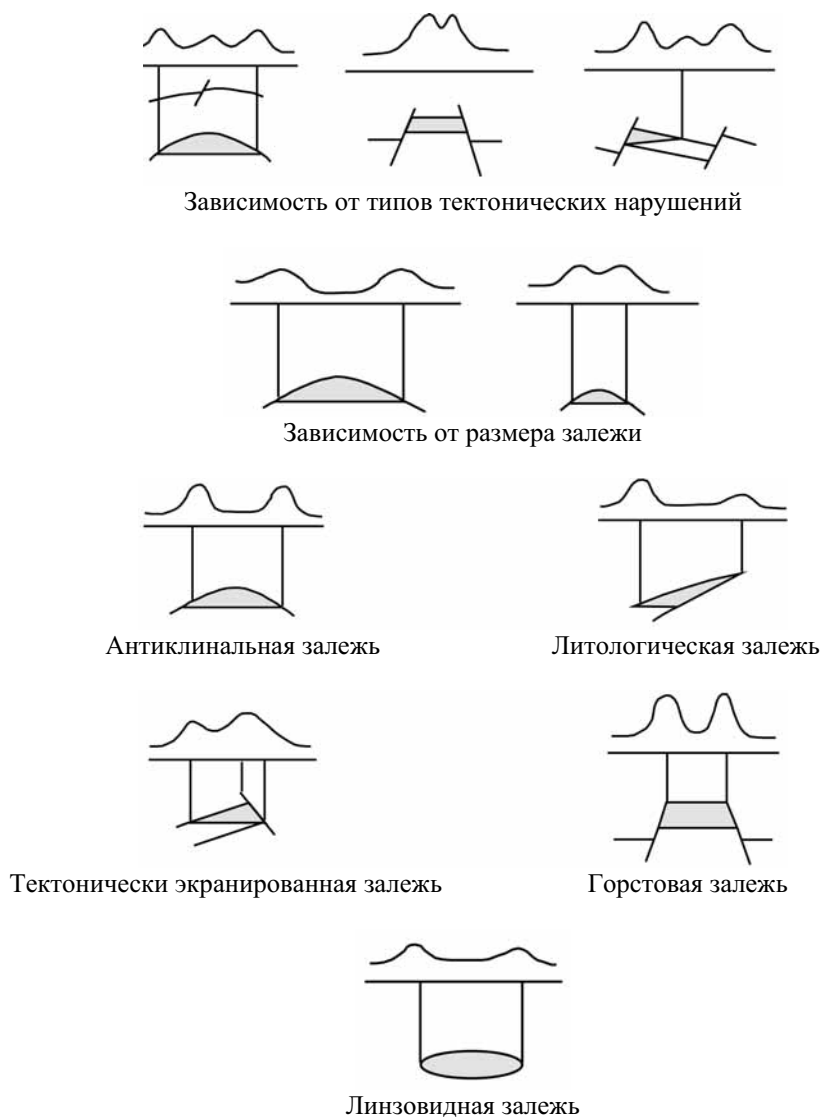


Рис. 5.5. Обобщенная радиогеохимическая модель гамма-поля над углеводородной залежью (по Warg Ping, Lizhou bo, 1996)

В областях эпигенетического воздействия углеводородных залежей наиболее активно ведет себя уран. Это обусловлено тем, что этот элемент имеет две валентные формы нахождения – U^{4+} и U^{6+} , различающиеся по миграционным свойствам в условиях изменяющейся рН и Eh среды. Максимальные градиенты значений кислотно-щелочного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в зонах влияния водоуглеводородных контактов создают достаточно контрастные геохимические барьеры, на которых и происходит восстановление растворенного урана до четырехвалентного состояния, что приводит к его осаждению и накоплению. На ряде площадей в контуре нефтегазоносности отмечается аномальное поведение калия. Возникновение аномальных отклонений в характере распределения этого элемента, как полагают, связано с эпигенетическими изменениями минералов, в частности с формированием гидрослюд (Sikka et. al., 2002).

При радиогеохимических поисках месторождений нефти и газа используются, в основном, наземные и аэрогаммаспектрометрические съемки. Наиболее устойчивыми радиогеохимическими поисковыми признаками скоплений нефти и газа являются: повышенная неоднородность радиогеохимических полей, возникновение своеобразных (кольцевых) аномалий U, K и радиоактивности, аномальное изменение торий-уранового отношения, нарушение структуры корреляционных связей между радиоактивными элементами (Соболев и др., 1999).

Для увеличения информативности радиогеохимических исследований и усиления контрастности аномальных нарушений используют радоновые и термолюминесцентные радиометрические съемки. При проведении термолюминесцентных исследований измерения суммарной радиоактивности осуществляют с применением искусственных и природных термолюминофоров (Соболев и др., 2007).

К основным факторам, мешающим при проведении радиогеохимических поисков месторождений нефти и газа, можно отнести: высокую зависимость уровней накоплений ЕРЭ от гранулометрического состава отложений, низкую эффективность методов в пределах площадей со значительным распространением аллохтонных отложений. Также неблагоприятными для радиогеохимических съемок являются существенно заболоченные территории, развитие интенсивно выщелоченных верхних горизонтов.

5.3. Использование радионуклидов в геохронологии

В геологических исследованиях широкое применение нашли методы геохронологии, основанные на использовании природных изотопов урана и тория и продуктов их распада. Чаще всего используют первичные радионуклиды (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) в совокупности с конечными стабильными изотопами рядов распада (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). В последнее время для решения ряда задач применяются и неравновесные изотопные методы, основанные на использовании промежуточных радиоактивных продуктов рядов распада.

5.3.1. Методы, основанные на использовании первичных радионуклидов и их стабильных продуктов распада

Измерение изотопного возраста радиоактивных минералов и пород в общем виде основано на точном определении соотношения количества радиоактивного элемента и продукта его распада, накопившегося в течение геологического времени. Возможный предел измеряемых значений возраста определяется пятикратным периодом полураспада данного радиоактивного элемента (табл. 2.3).

5.3.1.1. Уран-торий-свинцовый метод определения возраста

Основные сведения о методе

Уран-торий-свинцовый метод определения возраста основан на радиоактивном распаде урана и тория. Первичные радионуклиды ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th в процессе радиоактивных превращений образуют длинные цепочки переходящих друг в друга радионуклидов – ряды распада или радиоактивные семейства. Конечными продуктами распада являются изотопы свинца и ядра атомов гелия (α -частицы). При исследовании достаточно длительных геологических процессов можно пренебречь сравнительно короткоживущими промежуточными членами рядов распада и рассматривать упрощенные схемы: ^{238}U - ^{206}Pb , ^{235}U - ^{207}Pb , ^{232}Th - ^{208}Pb .

Кроме радиогенных изотопов свинца в природе встречается изотоп ^{204}Pb . Его принято считать первоначальным свинцом, не имеющим радиоактивных предшественников. Поэтому его количество остается неизменным с момента образования Земли, в то время как количество других изотопов свинца в результате радиоактивного распада урана и тория непрерывно возрастает. Распространенность изотопов свинца (по Ниру, 1941) выглядит следующим образом: Pb^{204} – 1,55 %; Pb^{206} – 22,51 %; Pb^{207} – 22,60 % и Pb^{208} – 53,34 %. О характере эволюции изотопного состава свинца в земной коре можно судить по графику (рис. 5.6). При этом содержание изотопа Pb^{204} принято за единицу.

С этими данными согласуются и данные А.П. Виноградова о средних содержаниях изотопов свинца в породах разного возраста (табл. 5.2).

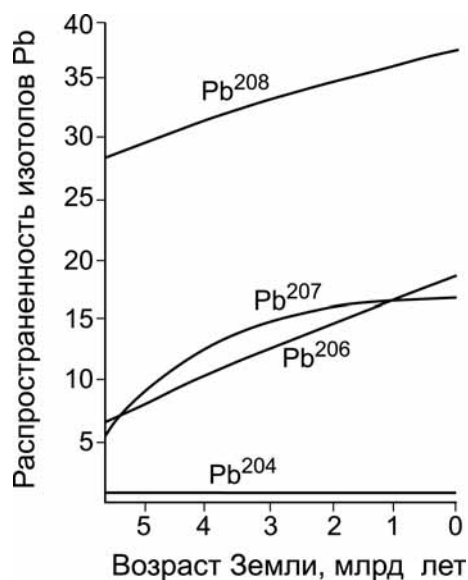


Рис. 5.6. Эволюция состава свинца в земной коре в геологическом времени (по Расселу и Чердынцеву)

Изотопный состав свинца пород разного возраста
(А.Я. Пшеничкин и др., 1978)

Циклы складчатости	Интервал, млн лет	Распространенность изотопов Pb ($^{204}\text{Pb} = 1$)		
		^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Современный свинец	0	19,04	15,69	39,00
Альпийская	0,5–180	18,45	15,63	38,34
Герцинская	200–260	18,11	15,57	38,24
Каледонская	280–400	17,17	15,46	37,00
Протерозойская	600–1200	16,48	15,39	36,00
Верхнеархейская	1400–2000	15,36	15,25	34,77
Нижнеархейская	2000–3000	14,10	14,91	34,05
Свинец, отвечающий верхнему пределу возраста Земли	4500	9,50	10,36	29,49

Из табл. 5.2 видно закономерное изменение изотопного состава свинца пород с геологическим временем.

Кроме того, установлено, что изотопный состав свинца разновозрастных горных пород различного генезиса колеблется в незначительных пределах (табл. 5.3).

Изотопный состав свинца пород разного генезиса
(А.Я. Пшеничкин и др., 1978)

Циклы складчатости	Распространенность изотопов Pb ($^{204}\text{Pb} = 1$)		
	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Магматические:			
кислые (граниты)	19,35	15,85	58,90
основные	18,75	15,39	38,27
ультраосновные (дуниты)	19,77	15,61	58,15
осадочные	18,85	15,70	38,82
Метеориты:			
каменные	19,53	16,70	39,86
железные	9,41	10,27	29,16
Изотопный состав Pb в момент образования Земли (по расчетам)	8,05	7,80	27,09
Современный изотопный состав Pb (земная кора)	18,50	15,69	38,51

В то же время колебания в изотопном составе свинца одного какого-либо типа пород могут быть значительными, что, несомненно, связано с различным содержанием в них первичных радионуклидов – урана и тория.

В земной коре свинец может находиться в следующих состояниях:

1. В виде самостоятельных минералов, например самородного свинца, галенита (PbS), буланжерита (Pb₅Sb₄S₁₁), бурнонита (PbCuO₄), церуссита (PbCO₃), англезита (PbSO₄), крокоита (PbCrO₄) и др.

2. В виде изоморфной примеси в минералах, слагающих горные породы, содержащих элементы, имеющие близкий ионный радиус со свинцом – барий, калий, стронций, кальций, натрий. Из них калий является наиболее распространенным в природе элементом, который чаще всего изоморфно замещается свинцом (калиевые полевые шпаты содержат сравнительно повышенные количества свинца – 5÷100 г/т). Этот вывод хорошо подтверждается и распределением свинца по типам магматических пород (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Содержание свинца в породах разного состава (по Ведеполу, 1956)

Типы пород	Содержание свинца, г/т
Кислые	19,0
Средние	10,0
Основные	6,0
Ультраосновные	3,0

Определение возраста

В природных объектах, содержащих уран и торий, происходит непрерывное накопление радиогенного свинца, который представляет собой сумму конечных продуктов распада ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb (табл. 5.5). На основании закона радиоактивного распада можно написать уравнение:

$$N_0 = N_t e^{\lambda t}, \quad (1)$$

где N₀ – первоначальное число атомов радиоактивного элемента; N_t – число атомов радиоактивного элемента по прошествии времени t; λ – постоянная радиоактивного распада; e – основание натурального логарифма.

Таблица 5.5

Основные параметры систем ²³⁸U-²⁰⁶Pb, ²³⁵U-²⁰⁷Pb, ²³²Th-²⁰⁸Pb

Материнский нуклид	Содержание нуклида, % от суммы изотопов	Период полураспада (T _{1/2}), годы	Константа распада (λ), годы	Дочерний нуклид
²³⁸ U	99,2743	4,468 × 10 ⁹	1,55125 × 10 ⁻¹⁰	²⁰⁶ Pb
²³⁵ U	0,7200	0,7038 × 10 ⁹	9,8485 × 10 ⁻¹⁰	²⁰⁷ Pb
²³² Th	100	1,4008 × 10 ¹⁰	4,9475 × 10 ⁻¹⁰	²⁰⁸ Pb

Для природных объектов (в частности минералов и горных пород, содержащих уран и торий) можно вывести три уравнения, устанавливающих зависимость между количеством нераспавшегося урана или тория и его возрастом:

$$^{206}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}_0 + ^{238}\text{U}(e^{\lambda t} - 1); \quad (2)$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{207}\text{Pb}_0 + ^{235}\text{U}(e^{\lambda t} - 1); \quad (3)$$

$$^{208}\text{Pb} = ^{208}\text{Pb}_0 + ^{232}\text{Th}(e^{\lambda t} - 1). \quad (4)$$

В уравнениях 2, 3, 4 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb – содержание изотопов свинца в исследуемом объекте; $^{206}\text{Pb}_0$, $^{207}\text{Pb}_0$, $^{208}\text{Pb}_0$ – первоначальное содержание изотопов свинца в исследуемом объекте в момент образования минерала или горной породы; ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th – содержание соответствующих радионуклидов в исследуемом объекте; λ – постоянная распада соответствующих радионуклидов (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th); t – возраст минерала; e – основание натурального логарифма.

Из этих уравнений можно получить формулы для расчета возраста:

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left[\frac{^{206}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}_0}{^{238}\text{U}} + 1 \right]; \quad (5)$$

$$t_{207} = \frac{1}{\lambda_{235}} \ln \left[\frac{^{207}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}_0}{^{235}\text{U}} + 1 \right]; \quad (6)$$

$$t_{208} = \frac{1}{\lambda_{232}} \ln \left[\frac{^{208}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}_0}{^{232}\text{U}} + 1 \right]. \quad (7)$$

Разделив уравнение 3 на уравнение 2 и заменив отношение изотопов урана-235 и урана-238 на табличное значение (1/137, 88), получим формулу (8) для расчета возраста по урановому радиогенному свинцу. Как мы уже отмечали, такое отношение природных изотопов урана типично для всех природных объектов. Нарушено оно только в породах природного ядерного реактора Окло и в техногенных объектах.

$$(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{РАД}} = \frac{1}{137,88} \ln \left[\frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1} + 1 \right]. \quad (8)$$

По приведенным уравнениям можно достаточно удовлетворительно оценить возраст минералов и пород по заранее составленным номограммам. В геологической литературе большинство расчетов возраста сделано по номограммам Колпа, Бейта и Брекера (1959). Более целесообразно пользоваться таблицами Стиффа, Стерна, Оширо и Зенфтла с более точными значениями постоянных распада (Пшеничкин и др., 1978).

Определив в уран-ториевом минерале содержание урана, тория, свинца и изотопный состав свинца, можно по четырем уравнениям (5, 6, 7 и 8), из которых три первых совершенно независимы, вычислить значение возраста минерала в миллионах лет. В случае совпадения всех четырех значений сомнения в правильности полученной цифры возраста отпадают. Возможность подобного контроля является важной положительной чертой данного метода.

В практике определения изотопного уран-торий-свинцового возраста в качестве материала для анализа обычно используют различные уран- или торийсодержащие минералы. Так как главное условие пригодности образцов для определения возраста – это закрытость используемой системы, то для U-Th-Pb-метода обычно применяются наиболее устойчивые к воздей-

вию наложенных процессов минералы, такие как циркон, сфен, монацит, ортит, уранинит и др. В настоящее время чаще всего используется циркон.

Если система была закрыта все время существования минерала, то возраст, полученный по разным изотопам, должен быть одинаковым (конкордантным). В практике же чаще всего оценки возраста разными методами не совпадают (дискордантны). В этом случае для получения достоверных результатов используют комплекс данных по парагенетическим минеральным ассоциациям для построения изохронны. Интерпретацию полученных данных выполняют с применением различных графических методов.

Если урансодержащий минерал в течение своего существования не испытывал ни привноса, ни выноса U и Pb, то цифры возраста, определенные по отношениям $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ должны совпадать. Такие возрасты Везерилл назвал конкордантными. На диаграмме в координатах $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ точки для конкордантных возрастов лягут на единую кривую, которая называется конкордией (рис. 5.7).

Конкордия представляет собой геометрическое место точек всех согласующихся (U-Pb)-систем. Если минерал испытал сравнительно недавно потерю свинца или привнос урана, то точка будет располагаться на диаграмме ниже конкордии (точка В). Если произошел обратный процесс (что происходит значительно реже), точки располагаются выше конкордии (точка С). Если процесс перераспределения элементов в одновозрастной (U-Pb)-системе происходил однократно, то точки для парагенетичных образцов (минералов, пород) расположатся на прямой, которая носит название дискордии. Верхняя точка А пересечения конкордии и дискордии дает истинный возраст минералов, нижняя точка D пересечения даст время изменений, приведших к перераспределению элементов.

Вариации изотопного состава свинца могут быть использованы не только для расчета возраста, но и для решения вопросов генезиса горных пород и руд, вопроса об источнике и времени генерации магмы и т. д. Здесь используется метод так называемого обыкновенного свинца, т. е. свинца, изотопный состав которого соответствовал первичной гомогенной Земле.

Изотопный состав первичного свинца был определен по метеоритному веществу, практически свободному от U и Th, исходя из допущения совместного происхождения метеоритов и Солнечной системы. В настоящее время в качестве первичного принят изотопный состав троилита из метеорита Каньон Дьябло (Tatsumoto, Knight, Allegre, 1973).

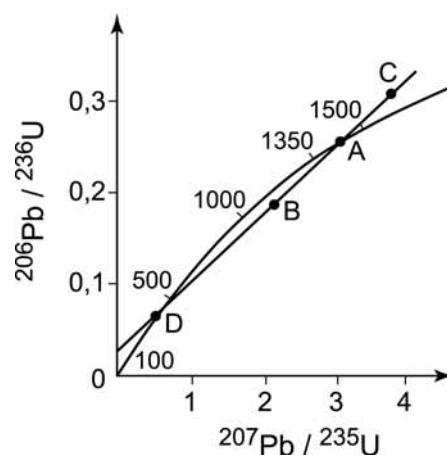


Рис. 5.7. Конкордия и дискордия (Н.А. Гитаева, 2000)

Резервуар, в котором были равномерно распределены U, Th и Pb, существовал вскоре после образования Земли. Дифференциация мантии постепенно приводила к появлению новых резервуаров и неоднородностей в распределении U/Pb и Th/Pb. В результате радиоактивного распада U и Th к первичному свинцу добавлялось со временем все возрастающее количество радиогенных изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb . При этом большему содержанию радиоактивных элементов во вторичных резервуарах соответствовала большая добавка радиогенного свинца. Если в момент t свинец из такого резервуара был экстрагирован и переотложен в виде собственных свинцовых минералов (например, жилы галенита), то он будет состоять из двух компонентов: первичного свинца и радиогенной добавки, накопившейся за период от T до t_1 . Если другая рудная жила была образована в более поздний период t_2 , то обыкновенный свинец этой жилы будет состоять из первичного свинца и большей радиогенной добавки, чем в первом случае.

5.3.1.1. Гелиевый метод определения возраста

Гелий, как и изотопы свинца, является конечным стабильным членом радиоактивных рядов распада урана и тория. Для расчета возраста гелиевым методом используется формула:

$$\frac{\text{He}}{4,002} = \frac{8^{238}\text{U}}{238,07} (e^{\lambda_{238}t} - 1) + \frac{7^{235}\text{U}}{235,11} (e^{\lambda_{235}t} - 1) + \frac{6^{232}\text{U}}{232,12} (e^{\lambda_{232}t} - 1), \quad (9)$$

где λ_{238} , λ_{235} , λ_{232} – постоянная распада ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th ; 8, 7, 6 – количество ядер гелия, образующихся при распаде названных изотопов до свинцов. Цифры в знаменателе – атомная масса соответствующих изотопов.

В тех случаях, когда раздельное определение содержания ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th затруднено, приблизительный возраст минерала можно определить по отношению содержания гелия к альфа-активности минерала.

$$t \approx 0,0308 \times 10^5 \times \frac{\text{He}}{I_\alpha}, \quad (10)$$

где He – содержание гелия в $\text{см}^3/\text{г}$; I_α – альфа-активность минерала (в част/мг·ч).

Так как по суммарной альфа-активности семейства урана и тория различаются несущественно, то изменения отношений урана к торью, рассчитанные по данной формуле, на величине возраста пород t сказываются незначительно.

Гелий относится к числу наиболее подвижных химических элементов нашей планеты и сохраняется лишь в незначительном числе минералов с плотной кристаллической структурой. К таким минералам Э.К. Герлинг и А.А. Полканов относят: шпинель, кианит, андалузит, ставролит, гранат, то-

паз, рутил, анатаз, брукит, касситерит, ильменит, магнезит, самородные железо, медь, платину и др.

Для определения возраста целесообразнее пользоваться минералами, содержащими незначительные количества равномерно распределенного по структуре минерала урана и тория, так как в сильнорадиоактивных минералах накопившийся гелий создает в кристаллической структуре высокое (до 50 кгс/см²) давление, которое приводит к разрушению минерала и утечке гелия. Кроме того, структура таких минералов разрушается под действием бомбардировки α -частицами.

На точность возраста, кроме утечки гелия, влияет первичный гелий, захваченный в момент кристаллизации минерала, а также гелий, образующийся в результате α -распада самария и ядерных реакций под действием космического излучения. Минералы пегматитов, генетически связанные с гневматолитовыми процессами, имеют избыточное содержание гелия и, как следствие этого, аномально завышенный возраст.

Возраст минералов, отвечающий оптимальным условиям, удовлетворительно совпадает с данными свинцового метода. Однако в большинстве случаев значения возраста, найденные по содержанию гелия, оказываются заниженными и характеризуют лишь минимально возможный возраст пород.

5.3.2. Определение возраста горных пород и минералов по трекам спонтанного деления ядер

Основные сведения о методе

В результате спонтанного деления ядер образуются в большинстве случаев два осколка, которые разлетаются в разные стороны, создавая дефекты в структуре минерала – треки (трек в переводе с английского означает след). Треки могут быть легко обнаружены и являются важным источником информации.

Наибольший вклад в плотность следов от осколков спонтанного деления ядер в минералах вносит изотоп ²³⁸U. Вклад от деления других изотопов урана весьма мал, так как их концентрация и постоянные радиоактивного распада значительно меньше, чем у ²³⁸U. Небольшой вклад в плотность следов от осколков спонтанного деления может дать ²³²Th, однако этот вклад будет ощутимым только тогда, когда концентрация тория в минерале превысит концентрацию урана в 10 раз. Но в большинстве природных минералов торий-урановые отношения значительно ниже этих величин.

Осколки деления могут возникнуть и в результате бомбардировки ядер тепловыми нейтронами и космическими частицами. Расчеты показывают, что для земных образцов, защищенных от космического излучения атмосферой, вероятность возникновения треков в результате этих процессов весьма невелика (Флейшер и др., 1973).

В табл. 5.6 приведены некоторые данные по изотопам тяжелых элементов, при делении ядер которых образуются осколки деления, создающие треки.

Таблица 5.6

Спонтанно делящиеся элементы в природе (по И.Г. Берзиной, 1970)

Элементы	Доля в естественной смеси изотопов, %	Содержание в земной коре, вес. %	Период полураспада спонтанного деления, годы
^{232}Th	100	8×10^{-4}	$1,0 \times 10^{19}$
^{238}U	99,28	3×10^{-4}	$1,0 \times 10^{16}$
^{235}U	0,721	2×10^{-4}	$1,0 \times 10^{17}$
^{234}U	0,006	–	$1,0 \times 10^{17}$

Кинетическая энергия осколков спонтанного деления ^{238}U колеблется от 30 до 105 МэВ. При движении осколков в веществе вдоль его траектории образуется искаженная область. Она создается энергией осколка, переданной кристаллу. Механизм образования треков дискутируется.

Экспериментальным путем было доказано, что вероятность образования трека зависит от энергии и массы осколка. Первичный трек возникает, если осколок производит ионизацию не ниже некоторой критической величины, различной для разных минералов.

Характерны следующие размеры трека: длина – 1–10 мкм, диаметр – 100.

Таким образом, трек – это не дефект на атомарном уровне, а макроскопическое образование, размер которого превосходит межатомное расстояние. В объеме трека размещается до 10 атомных позиций (Гегузин, 1972). Атомы спонтанно делящихся элементов хаотично расположены по всему объему минерала и любую плоскость, проведенную внутри данного кристалла минерала под разными углами, будут пересекать следы от осколков деления. Так, при рассмотрении в электронный микроскоп чешуек слюды, выколотых по плоскости спайности, треки представляются хаотично расположенными в пространстве в виде темных линий на общем светлом фоне (Берзина и др., 1970).

Однако наблюдение треков от осколков гораздо удобнее проводить в обыкновенном поляризационном микроскопе. Для этих целей треки должны быть увеличены до 1 000-х путем химического травления кристаллов различными реагентами.

Количество треков в минералах различно, что зависят от возраста минерала и концентрации урана в нем. Например, при возрасте слюды в 250 млн лет и при содержании урана 10^{-6} % число треков составляет примерно 10^4 на 1 см^2 поверхности образца.

Треки хорошо отличаются от других дефектов в минерале следующими свойствами: прямолинейностью, ограниченной длиной, беспорядочностью

ориентации в объеме образца, характерным исчезновением при нагревании, формой фигур травления и их ориентировкой (рис. 5.8).

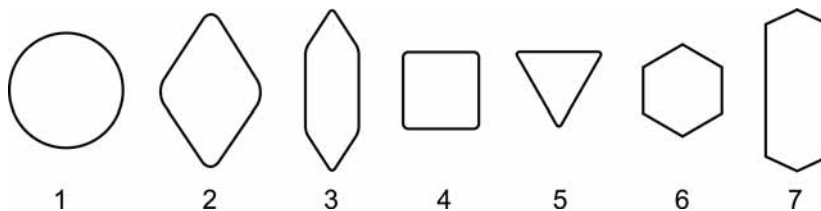


Рис. 5.8. Форма треков спонтанного деления ядер урана в различных веществах: 1 – обсидиан; 2 – мусковит (001); 3 – апатит (101); 4 – везувиан (001); 5 – биотит (001); 6 – флогопит с малым содержанием фтора (001); 7 – флогопит с высоким содержанием фтора

Возможность выявления треков в различных веществах позволяет решать следующие задачи: определять абсолютный возраст минералов (возраст последних этапов метаморфизма); определять низкие концентрации урана в исследуемых минералах; производить классификацию минералов по составу (например, слюд). Изучение треков представляет интерес при исследовании дефектов радиационного происхождения и т. д.

Определение возраста

Процесс определения возраста минералов по трекам состоит из нескольких этапов: 1 – выявление и подсчет треков спонтанного деления; 2 – расчет возраста по формулам.

1. Выявление и подсчет треков спонтанного деления ядер

Для выявления треков в минералах могут быть рекомендованы следующие способы:

1. Образцы раскалывают или расщепляют по спайности (для слюд, карбонатов и т. д.), либо препараты готовят из зерен минерала, имеющих плоскую грань (циркон, апатит и др.). Зерна, уложенные плоской поверхностью на предметное стекло, заливают стиракрилом. После затвердевания пластика, полученные таблетки снимают со стекла и протравливают для выявления треков. Можно вместо заливки смолой препараты наклеивать клеем на прозрачную подложку.

2. Мягкие плоские осколки минералов или их полированные пластинки толщиной не более 2 мм удобнее травить в тигле или на предметном столике под бинокулярной лупой, перемещая зерна иглой.

В зависимости от состава минерала подбирается соответствующий травитель. Подбор травящих веществ ведется эмпирически. Главным условием выбора способа травления является то, чтобы скорость проникновения травящего вещества в первичный трек должна быть больше скорости травления поверхности минерала. Подходящими для этого свойствами обладают растворы галогеносодержащих кислот. Подвижность других реактивов, например H_3PO_4 , KOH и др., искусственно увеличивают посредством повышения температуры процесса травления.

При расчете плотности треков необходимо учитывать, что протравливаются только те треки, которые выходят на поверхность, находящуюся в контакте с травящим веществом. Таким образом, если принять, что P – удвоенный средний пробег одного осколка в веществе, то можно наблюдать распад только тех атомов урана, которые находятся в слое $P/2$. Из них часть распадов дают треки, направленные под углом к внешней поверхности кристалла. Эти треки не выходят на поверхность и поэтому не протравливаются травящим веществом. Нетрудно доказать, что в результате этого из слоя толщиной P регистрируется только $1/4$ часть образовавшихся в этом слое треков. Если же кристалл перед травлением расколоть, то в слое толщиной P фиксируется $1/2$ общего числа деления ядер урана, так как в этот слой попадают треки и от лежащего сверху такого же слоя минерала. Оптимальная плотность треков находится в пределах 10^2 трек/см² (нижний предел) – 10^6 трек/см² (верхний предел).

При определении плотности треков спонтанного деления необходимо помнить, что треки могут залечиваться при тепловом воздействии. Опыты показывают, что при температурах воздействия 600–650 °С практически все треки становятся мелкими, а при более высоких температурах (700 °С) следы от осколков деления исчезают совсем (Берзина и др., 1966). Температура исчезновения треков колеблется в очень широких пределах от вещества к веществу. В некоторых веществах она настолько низка, что треки будут исчезать в течение геологического времени даже при обычных температурах окружающей среды.

2. Расчет возраста по трекам спонтанного деления

Связь между плотностью треков спонтанного деления (N_t), концентрацией ^{238}U и возрастом минерала (t) выражается следующей формулой:

$$t = \frac{2,3}{\lambda_\alpha} \times \lg \left(\frac{N_t}{^{238}\text{U}} \times \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_S} + 1 \right), \quad (11)$$

где λ_α – константа скорости α -распада ^{238}U ; λ_S – константа скорости спонтанного деления.

Уран в исследуемом минерале можно определять обычным аналитическим методом. Но гораздо универсальнее метод Т. Прайса и Р. Уокера (1968). По этому методу после подсчета плотности треков спонтанного деления ^{238}U образец облучают тепловыми нейтронами и подсчитывают плотность треков индуцированного деления ^{235}U , количество которых (N_t) связано с концентрацией ^{238}U следующей зависимостью:

$$N_t = \Phi \times \tau \times \delta_{235} \times U^{238} \times I, \quad (12)$$

где Φ – поток тепловых нейтронов, определенный независимым способом; I – длительность облучения образца в реакторе; δ_{235} – поперечное сечение деления ^{235}U тепловыми нейтронами; $\tau = U^{235}/U^{238} = 1/137,88$.

Отсюда получаем, что возраст минерала будет определяться по формуле:

$$t = \frac{2,3}{\lambda_a} \times \lg \left(\frac{N_t \Phi \tau \delta_{235} \lambda_a}{N_t \lambda_s} + 1 \right). \quad (13)$$

Таким методом из расчета исключается величина концентрации ^{238}U в образце.

Нейтронный поток определяют по эталонным пробам с известным количеством урана в них. Треки индуцированного деления от эталонных проб фиксируются на детекторе. В качестве детектора могут применяться лавсан, стекло, слюды и другие материалы. Эффективность регистрации треков для разных материалов колеблется от 100 до 76 %. Нейтронный поток может быть рассчитан по формуле

$$\Phi = \frac{N}{C \delta_{235} E}, \quad (14)$$

где N – количество треков индуцированного деления на детекторе; C – количество урана в эталонной пробе; E – эффективность регистрации осколков детектором.

Преобразуя ранее приведенную формулу 13 для определения абсолютного возраста, получаем:

$$t = \frac{N_t}{N_t} \times \frac{N}{C E} \times \frac{1}{\lambda_s}, \quad (15)$$

где N_t – плотность треков спонтанного деления ^{238}U ; N_t – плотность треков индуцированного деления; N – плотность треков индуцированного деления на детекторе над эталоном; C – количество урана в эталонной пробе; E – эффективность регистрации осколков детектором; λ_s – константа скорости спонтанного деления ^{238}U .

Точность вычисления возраста по трекам от спонтанного деления ^{238}U зависит от погрешностей, допускаемых при определении потоков тепловых нейтронов, концентрации урана в минералах, погрешностей измерения плотностей следов от спонтанного и вынужденного деления.

Сопоставление трековых значений возраста с возрастaми тех же минералов, определенных другими методами, показано на рис. 5.9 и приведено в табл. 5.7.

Можно утверждать, что при определении абсолютного возраста по трекам спонтанного деления справедливы следующие закономерности (Шуколюков, 1970):

1. Для древних слюд (с возрастом более 10^9 лет) методом треков всегда получается заниженное значение возраста.

2. Для молодых слюд (с возрастом более 300 млн лет) метод треков может дать или правильные или заниженные результаты.

3. Завышение возраста при использовании метода треков наблюдается очень редко.

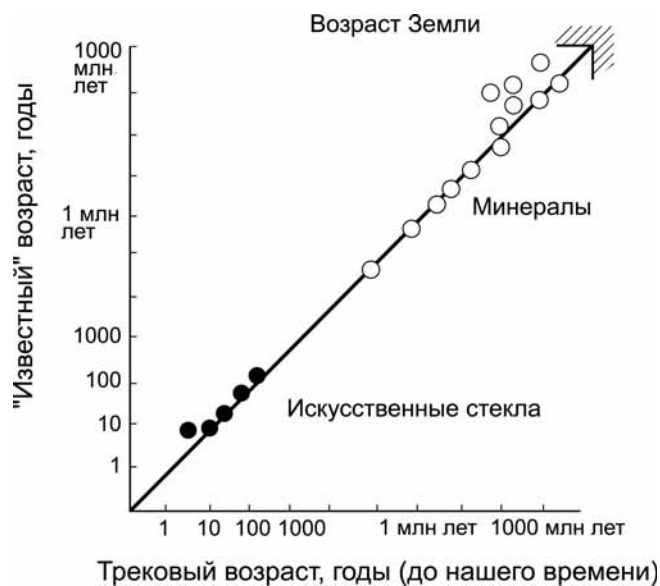


Рис. 5.9. Составление данных определения возраста трековым методом с «известными» значениями (по Пшеничкину и др., 1978)

Таблица 5.7

Сравнение результатов определения возраста минералов, полученных по методу треков с данными других методов (по Пшеничкину и др., 1978)

№ п/п	Минерал	Месторождение	Возраст по трекам, млн лет	Возраст К-Аг, U-Pb и др., млн лет	Примечание
1	Флогопит	В. Забайкалье	247 ± 30	267 ± 10	
2	Флогопит	В. Забайкалье	250 ± 28	274 ± 12	
3	Флогопит	Мадагаскар	190	533	Имеются плоские треки
4	Флогопит	Цейлон	338	485 ± 570	
5	Мусковит	Удокан	300 ± 35	2935	Много плоских треков
6	Мусковит	В. Сибирь (Арарат)	235 ± 35	200–300	
7	Мусковит	Румыния	227 ± 28	250	
8	Мусковит	Полярный Урал	425 ± 75	400 ± 20	
9	Мусковит	Ковдор	245 ± 65	400	
10	Мусковит	Черная Салма	1310 ± 120	1840	Имеются плоские треки
11	Мусковит	Спокойное	122 ± 19	132 ± 5	
12	Мусковит	Букугунское	117 ± 17	131 ± 5	

№ п/п	Минерал	Месторождение	Возраст по трекам, млн лет	Возраст К-Аг, U-Pb и др., млн лет	Примечание
13	Мусковит	Завитинское	122 ± 18	138 ± 7	
14	Биотит	В. Сибирь (Мамское)	430 ± 50	200–300	
15	Мусковит	Аризона	33 ± 7	32,7	
16	Мусковит	Канада (Ренфрю)	336	1000	Много плоских треков
17	Мусковит	Мадагаскар	575	514	
18	Лепидолит	Родезия	670 ± 100	2600–2700	
19	Лепидолит	Колорадо	1390 ± 250	1390	
20	Вермикулит	Ковдор	259 ± 50	367	Имеются плоские треки
21	Циннвальдит	Казахстан	223	240	
22	Роговая обманка	Техас (Льяно)	1060 ± 60	1075	

Трековый метод определения возраста имеет преимущества и недостатки по сравнению с другими методами. Его главное достоинство – необычайная простота, широкий интервал времени, в котором он применим, и пригодность для датирования предельно малых образцов. Одним из главных недостатков этого метода является трудоемкость подсчета треков. В настоящее время внедряются способы подсчета треков с использованием компьютерных технологий, однако точность их пока недостаточна.

5.3.3. Датирование неравновесными изотопными методами

Неравновесные методы основаны на использовании нарушения радиоактивного равновесия между дочерними продуктами распада основных радиоактивных изотопов (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th). Периоды полураспада дочерних продуктов существенно меньше, чем у материнских, поэтому они могут иметь важное значение для определения сравнительно молодого возраста. Наиболее разработана методика определения возраста иониевым, иониево-протактиниевым и урановым методами и методом, основанным на использовании ^{210}Pb (Титаева, 2000).

5.3.3.1. Иониевый метод определения возраста

Иониевым методом определения возраста называется метод, использующий нарушение радиоактивного равновесия между ^{234}U и его непосредственным продуктом распада ^{230}Th или ионием (Io). ^{230}Th имеет период полураспада 77 тыс. лет, поэтому верхний предел метода не превышает 500 тыс. лет. Ниж-

ний предел метода определяется аналитическими возможностями лаборатории и обычно составляет около 10 тыс. лет. Интервал времени 10^4 лет – 5×10^5 лет лежит между максимально возможным возрастом, определяемым по ^{14}C (40 тыс. лет) и минимальным калий-аргоновым возрастом (0,5 млн лет). Это определяет важное значение иониевого метода в общей системе радиогеохронологии.

Для расчета возраста иониевым методом используется уравнение:

$$^{230}\text{Th}_t = ^{230}\text{Th}_0 e^{-\lambda_{230}t} + ^{234}\text{U} (1 - e^{-\lambda_{230}t}), \quad (16)$$

где $^{230}\text{Th}_t$ и $^{230}\text{Th}_0$ – содержание соответствующих изотопов в образце в настоящее время и в момент образования минералов (^{230}Th и ^{234}U выражены в единицах активности); λ_{230} – постоянная распада ^{230}Th ; t – время.

Уравнение содержит две неизвестные: время t и начальную концентрацию $^{230}\text{Th}_0$. Может быть использовано при соблюдении ряда условий. Наиболее просты системы, в которых в момент образования ($t = 0$) полностью отсутствовал либо ^{230}Th , либо ^{234}U . В первом случае равен нулю 1-й член уравнения, во втором – 2-й. Последний случай встречается редко.

5.3.3.2. Иониево-протактиниевый метод определения возраста

Отношение $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ может находиться в сильной зависимости от вторичной миграции урана. Более надежным, чем иониево-урановый метод датирования, является иониево-протактиниевый. ^{231}Pa образуется при распаде ^{235}U , связанного постоянным соотношением с ^{238}U , из которого образуется ^{230}Th . Учитывая химическую инертность протактиния, можно утверждать, что механизм перехода ^{231}Pa в донные осадки из толщи морской воды, где он образуется, будет подобен механизму соосаждения ^{230}Th и обусловлен его интенсивным гидролизом (Кузнецов, 1976; Титаева, 2000). ^{230}Th и ^{231}Pa , сорбированные на терригенной взвеси или находящиеся в составе коллоидных агрегатов гидроксидов Fe и Mn, совместно поступают на дно океана. Поведение этих радионуклидов в толще осадка идентично. Кривые распределения их отношения по глубине колонки в большей степени соответствуют кривым радиоактивного распада, чем кривые распределения $\Delta^{230}\text{Th}$ либо $\Delta^{231}\text{Pa}$, зависящие от миграции урана.

Возраст рассчитывается по формуле:

$$t_{\text{лет}} = \frac{2,303}{12,126 \times 10^{-6}} \lg \left[\frac{(^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa})_t}{(^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa})_0} \right], \quad (17)$$

где $12,123 \times 10^{-6} = \lambda_{231} - \lambda_{230} = 21,34 \times 10^{-6} \text{ лет}^{-1} - 9,217 \times 10^{-6} \text{ лет}^{-1}$; $(^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa})_t$ – отношение радионуклидов в образце; $(^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa})_0$ – отношение радионуклидов в морской воде. Вследствие различия периодов полураспада отношение радионуклидов будет изменяться (Aswathanarayana, 1985).

5.3.3.3. Урановый изотопный метод определения возраста

Урановый изотопный метод использует отношение генетически связанных в одном ряду распада изотопов урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и рассчитан на интервал времени около 1 млн лет. Метод нашел применение для определения возраста морских биогенных карбонатов, подобно иониевому методу. Преимущество метода заключается в точно известном начальном отношении изотопов, соответствующем океанической воде: $\gamma_0 = (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0 = 1,15$. Расчетная формула для определения возраста (Чердынцев, 1969):

$$t_{206} = \frac{1}{\lambda_{234}} \ln \left[\frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_t - 1} \right], \quad (18)$$

где $\gamma_t = (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ – отношение изотопов в образце в момент измерения; λ_{234} – константа распада ^{234}U .

Для континентальных систем метод не нашел применения, так как на суше не существует столь обширных резервуаров, подобных океану, где бы сохранялось постоянство изотопного отношения урана столь длительное время.

5.3.3.4. Метод определения возраста по ^{210}Pb

Датирование по ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22$ года) используется для сравнительно молодых геологических образований, возраст которых составляет около 100 лет (ледники, озерные и речные отложения и т. д.). Принцип метода заключается в том, что на земную поверхность из атмосферы в составе аэрозолей осаждаются или вымываются осадками ^{210}Pb , не подкрепленный материнскими радионуклидами. ^{210}Pb постоянно образуется в атмосфере из ^{222}Rn , поступающего туда в результате эманирования почв и горных пород. Распад ^{210}Pb происходит по обычному закону для единичного радионуклида. Возраст отложений определяют из следующего уравнения:

$$t = \frac{2,303}{\lambda_{210}} \lg \left[\frac{^{210}\text{Pb}_0}{^{210}\text{Pb}_t} \right], \quad (19)$$

где $^{210}\text{Pb}_0$ – активность свинца на земной поверхности ($h = 0$), а $^{210}\text{Pb}_t$ – в исследуемом образце на глубине h (в импульсах на грамм образца). Концентрацию ^{210}Pb обычно определяют по продуктам его распада: β -активности ^{210}Bi ($T_{1/2} = 5,5$ дня) или α -активности ^{210}Po ($T_{1/2} = 138$ дней).

Вопросы для самопроверки

1. Какие задачи решаются в процессе радиогеохимического картирования?
2. Основная геохимическая нагрузка средне- и крупномасштабных радиогеохимических карт.
3. На чем основаны методы поисков неурановых месторождений радиогеохимическими методами?
4. С какой целью изучаются формы нахождения урана при радиогеохимическом картировании?
5. Что должна отражать геологическая основа радиогеохимической карты?
6. Как оценивается фоновое содержание элементов?
7. Как оценивается аномальное содержание урана и тория при радиогеохимическом картировании?
8. В чем сущность методики поисков углеводородного сырья радиогеохимическими методами?
9. На чем основаны методы прогноза и поисков золотосеребряных и других гидротермальных месторождений радиогеохимическими методами?
10. В чем сущность (U-Th-P)-метода определения возраста?
11. Что такое изохронна?
12. В каком случае результаты (U-Th-Pb)-метода могут считаться достоверными?
13. Главное условие пригодности образцов для определения изотопного возраста.
14. Что такое конкордия?
15. Какой свинец считается первичным? Как он оценивается?
16. Что такое трек в радиогеохимии?
17. В чем достоинства и недостатки трекового метода определения возраста?
18. Какие методы определения изотопного возраста называются неравновесными?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурин Г.Н. Уран в современном морском осадкообразовании. – М.: Атомиздат, 1975. – 152 с.
2. Богомазов Г.В., Грибик Я.Г. Радиоактивность подземных вод как поисковый критерий нефтегазоносности (на примере Припятского прогиба). – Минск: Наука и техника, 1982. – 148 с.
3. Драйвер Дж. Геохимия природных вод: пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
4. Жмодик С.М. Геохимия радиоактивных элементов в процессе выветривания карбонатитов, кислых и щелочных пород. – Новосибирск: Наука, 1984. – 165 с.
5. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 6. Редкие f-элементы. – М.: Экология, 1997. – 607 с.
6. Изотопное датирование процессов рудообразования, магматизма, осадконакопления и метаморфизма: материалы III Российской конференции по изотопной геохронологии: в 2 т. – Москва, ИГЕМ РАН, 6–8 июня 2006 г. – М.: ГЕОС, 2006. – Т. 1. – 460 с. – Т. 2. – 468 с.
7. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1983. – 144 с.
8. Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах / под ред. Я.Н. Белевцева и В.И. Данчева. – М.: Недра, 1985. – 323 с.
9. Митропольский А.С. Уран и торий в процессах развития земной коры юга Алтае-Саянской складчатой области // Геология и радиогеохимия Средней Сибири. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 64–89.
10. Наумов Г.Б., Омельяненко Б.И. Радиогеология в решении геологических проблем // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы Международной конференции. Томск, 22–24 мая 1996 г. – Томск: ИПФ ТПУ, 1996. – С. 51–55.
11. Основные черты геохимии урана / под ред. А.П. Виноградова. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 352 с.
12. Поведение радиоактивных элементов в геологических процессах. – М.: Недра, 1978. – 144 с.
13. Портнов А.М. Радиогеохимические поиски руды // Природа. – 1984. – № 5. – С. 99–103.
14. Проблемы радиогеологии / под ред. Н.П. Лаверова, Г.Б. Наумова. – М., 1983. – 294 с.
15. Пшеничкин А.Я., Рихванов Л.П., Шубин Г.В. Методы определения возраста горных пород и минералов: учебное пособие. – Томск: изд. ТПИ, 1978. – 93 с.

16. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы Международной конференции. – Томск: ИПФ ТПУ, 1996. – 500 с.
17. Радиоактивные элементы в горных породах: материалы Первого все-союзного радиогеохимического совещания. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1975. – 296 с.
18. Радиогеохимическая карта России. Масштаб 1:10 000 000. Объяснительная записка / А.А. Смыслов, В.А. Максимовский, В.К. Титов, Л.И. Тихомиров, Г.М. Шор. – М–СПб., 1996. – 30–43 с.
19. Радиогеохимические исследования: методические рекомендации / под ред. А.А. Смылова. – М.: Мингео СССР, 1974. – 144 с.
20. Радиогеохимические исследования: методические рекомендации. – М.: Мингео СССР, 1974. – 144 с.
21. Рихванов Л.П. Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований (на примере Алтае-Саянской складчатой области). – Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал «ГЕО», 2002. – 550 с.
22. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. – Л.: Недра, 1974. – 231 с.
23. Соболев И.С., Рихванов Л.П., Лященко Н.Г., Паровинчак М.С. Прогнозирование и поиски месторождений нефти и газа радиогеохимическими методами // Геология нефти и газа. – 1999. – № 7–8. – С. 19–24.
24. Титаева Н.А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада. – М.: ГЕОС, 2005. – 226 с.
25. Титаева Н.А. Ядерная геохимия: учебник. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.
26. Чердынцев В.В. Ядерная вулканология. – М.: Наука, 1972. – 208 с.
27. Черников А.А. Поведение урана в зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1981. – 207 с.
28. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
29. Шуколюков Ю.А. Деление ядер в природе. – М.: Атомиздат, 1970. – 270 с.
30. Шуколюков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.М. Графические методы в изотопной геологии. – М.: Недра, 1974. – 207 с.
31. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. – 304 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ГЛАВА 1. РАДИОГЕОХИМИЯ: ОТ ИСТОКОВ ДО НАШИХ ДНЕЙ.....	4
ГЛАВА 2. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	34
2.1. Свойства радиоактивных элементов	34
2.1.1. Строение атомов и основные свойства урана, тория и продуктов их распада	34
2.1.2. Ряды распада урана и тория	43
2.1.3. Понятие о радиоактивном равновесии. Радиоактивное равновесие в рядах распада.....	49
2.2. Распространенность радиоактивных элементов.....	53
2.2.1. «Всюдность радиоактивных элементов».....	53
2.2.2. Кларки радиоактивных элементов	59
2.2.3. Формы нахождения радиоактивных элементов в природных объектах	64
2.2.4. Форма переноса урана и тория в природных системах.....	68
Вопросы для самопроверки	69
ГЛАВА 3. РАДИОГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	70
3.1. Геохимия урана и тория в магматическом процессе	70
3.1.1. Содержание радиоактивных элементов в магматических породах	70
3.1.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в магматических породах	77
3.1.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при формировании интрузивно-магматических комплексов и вулканогенных серий	80
3.2. Геохимия урана и тория в карбонатитовом процессе	81
3.2.1. Содержание радиоактивных элементов в карбонатитах	82
3.2.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в карбонатитах	86
3.3. Геохимия урана и тория в пегматитовом процессе.....	87
3.3.1. Содержание радиоактивных элементов в пегматитах	89
3.3.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в пегматитах	91
3.3.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при формировании пегматитов. Месторождения U и Th в пегматитах.....	93
3.4. Геохимия урана и тория в гидротермально-метасоматических процессах	94
3.4.1. Радиогеохимические особенности гидротермально-метасоматических формаций	95
3.4.2. Формы переноса урана и тория в гидротермальных растворах.....	111
3.5. Радиогеохимия метаморфических процессов.....	115
3.5.1. Содержание радиоактивных элементов в метаморфических породах.....	116
3.5.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в метаморфических породах	118

3.5.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при метаморфизме	119
3.5.3.1. Уран и торий при региональном метаморфизме	119
3.5.3.2. Уран и торий при контактовом метаморфизме	123
3.5.3.3. Уран и торий при динамометаморфизме	125
Вопросы для самопроверки	128
ГЛАВА 4. РАДИОГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	130
4.1. Уран и торий при формировании коры выветривания	130
4.1.1. Основные сведения о процессах выветривания	130
4.1.2. Изменение содержания урана и тория в процессе выветривания	133
4.1.3. Формы нахождения урана и тория в корях выветривания	138
4.1.4. Условия миграции и концентрирования урана и тория в корях выветривания	140
4.2. Гидрогеохимия урана и тория	143
4.2.1. Содержание урана и тория в водах зоны гипергенеза	144
4.2.1.1. Поверхностные воды	144
4.2.1.2. Подземные воды	147
4.2.2. Формы миграции урана и тория в водах зоны гипергенеза	151
4.2.3. Условия миграции U и Th в водах зоны гипергенеза	152
4.3. Геохимия урана и тория в осадочном процессе.....	156
4.3.1. Основные факторы и условия образования осадочных пород	156
4.3.2. Содержание урана и тория в осадочных породах	160
4.3.2.1. Терригенные (обломочные, глинистые) осадочные породы	162
4.3.2.2. Хемогенные и биогенные отложения	165
4.3.2.3. Каустобиолиты	175
4.3.3. Содержание урана и тория в современных осадках.....	184
4.3.3.1. Радиоактивные элементы в отложениях морей и океанов	184
4.3.3.2. Радиоактивные элементы в донных отложениях континентальных водоемов и водотоков	191
4.3.3.3. Радиоактивные элементы в почвах	195
4.3.3.4. Радиоактивные элементы в живом веществе.....	199
4.3.4. Формы нахождения урана и тория в осадочных породах и современных осадках	207
4.3.5. Условия миграции и концентрирования урана и тория в осадочном процессе. Месторождения урана и тория в осадочных породах	235
Вопросы для самопроверки	241
ГЛАВА 5. РАДИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ	242
5.1. Радиогеохимическое картирование	242
5.1.1. Принципы и методика составления радиогеохимической карты	243
5.1.2. Полевые исследования	248
5.1.3. Лабораторные исследования	249
5.1.4. Математическая обработка геохимических данных	251
5.1.5. Особенности построения геологической основы радиогеохимической карты	252
5.1.6. Геохимическая нагрузка карты	258
5.1.7. Анализ результатов радиогеохимического картирования.....	260

5.2. Использование радиоактивных элементов при решении геологических задач.....	266
5.2.1. Энергия радиоактивного распада и тепловой баланс Земли.....	266
5.2.2. Уран и торий – индикаторы геологических процессов	267
5.2.3. Применение радиогеохимических и радиометрических методов для геологического картирования	271
5.2.4. Применение радиогеохимических методов для прогнозирования и поисков нерадиоактивного сырья	274
5.3. Использование радионуклидов в геохронологии	278
5.3.1. Методы, основанные на использовании первичных радионуклидов и их стабильных продуктов распада	279
5.3.1.1. Уран-торий-свинцовый метод определения возраста	279
5.3.1.1. Гелиевый метод определения возраста	284
5.3.2. Определение возраста горных пород и минералов по трекам спонтанного деления ядер.....	285
5.3.3. Датирование неравновесными изотопными методами.....	291
5.3.3.1. Иониевый метод определения возраста	291
5.3.3.2. Иониево-протактиниевый метод определения возраста	292
5.3.3.3. Урановый изотопный метод определения возраста.....	293
5.3.3.4. Метод определения возраста по ^{210}Pb	293
Вопросы для самопроверки	294
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	295

Учебное издание

АРБУЗОВ Сергей Иванович
РИХВАНОВ Леонид Петрович

ГЕОХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Редактор *М.В. Пересторонина*
Компьютерная верстка *В.П. Аршинова*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Подписано к печати 08.04.2010. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 34,9. Уч.-изд. л. 31,56.
Заказ 537-10. Тираж 70 экз.



Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО



ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru