

И. С. БЕСЕВА,
А. М. ПЕРЕКЛЮЧАЕВ,
К. В. КИШКОВ

ГЕОХИМИЯ
УРАНА
В ЗОНЕ
ИМПЕРГЕНЕЗА

АТОМИЗДАТ

Л. С. ЕВСЕЕВА
А. И. ПЕРЕЛЬМАН
К. Е. ИВАНОВ

ГЕОХИМИЯ УРАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

*Издание второе,
переработанное
и дополненное*



МОСКВА · АТОМИЗДАТ · 1974

Евсеева Л. С., Перельман А. И., Иванов К. Е.
Геохимия урана в зоне гипергенеза. Изд. 2-е. М., Атомиздат,
1975, 280 с.

В книге рассмотрена геохимия урана и некоторых природных радиоактивных изотопов в различных системах зоны гипергенеза: ландшафтах, поверхностных и подземных водах, зонах окисления месторождений, коре выветривания и подзоне катагенеза. Поведение урана рассматривается на основе анализа его физико-химических свойств, миграционной способности и особенностей процессов выщелачивания, переноса и осаждения. Описаны формы нахождения урана в горных породах и природных водах, приводятся его кларки в породах и кларки концентрации. Показаны закономерности образования ореолов и потоков рассеяния урана вблизи месторождений.

На основе анализа закономерностей поведения урана в подзоне катагенеза рассмотрены процессы экзогенного рудообразования: геохимия месторождений, эпигенетическая (геохимическая и гидрохимическая) зональность, гидрогеологические и физико-химические условия уранонакопления, ассоциации минералов и элементов, радиоактивные изотопы. Обсуждаются историческая геохимия урана в зоне гипергенеза и его миграция в ноосфере.

Таблиц 22, рисунков 37, библиография — 308 наименований.

Посвящается советским геологам, специалистам по атомному сырью, чей нелегкий, порой героический каждодневный труд в пустынях, горах, степях, тайге позволил в короткий срок обеспечить нашу Родину урановыми рудами.

ОТ АВТОРОВ

За годы, прошедшие после первого издания этой книги (1962 г.), в изучении геохимии урана в зоне гипергенеза сделан значительный шаг вперед. Особенно следует отметить разработку в СССР эпигенетической теории образования экзогенных урановых месторождений, в основе которой лежат геохимические представления. Много нового появилось и по другим проблемам геохимии урана. Это обстоятельство побудило авторов опубликовать второе, переработанное и дополненное издание своей книги. Общая направленность монографии осталась прежней — систематическое и всестороннее рассмотрение геохимии урана в зоне гипергенеза с особым вниманием к практическому приложению результатов геохимических исследований.

Книга предназначена в основном для специалистов, работающих в области геологии атомного сырья. Как показал опыт, она может быть использована и в качестве учебного пособия для студентов вузов.

Учитывая большое значение, которое приобрели вопросы геохимии радиоактивных изо-

топов, во второе издание включены соответствующие разделы, к составлению которых привлечен К. Е. Иванов.

В работе над книгой помимо литературных источников авторы использовали результаты личных исследований последних лет. Введение, главы 2, 3, 8, 10, 17 и 18 написаны А. И. Перельманом, главы 1, 5, 6, 14 и 15 — Л. С. Евсеевой, главы 11—13 — Л. С. Евсеевой при участии А. И. Перельмана, главы 4, 7 и Заключение — Л. С. Евсеевой и А. И. Перельманом, главы 9 и 16 — К. Е. Ивановым.

Замечания и отзывы авторы просят направлять в адрес Издательства.

ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование атомной энергии потребовало детального изучения атомного сырья и в первую очередь урана. Уран, который в течение всего XIX в. почти не привлекал внимания геологов, а до начала 40-х годов XX в. рассматривался как побочный продукт при добыче радия, в последние 30 лет стал исследоваться глубоко и всесторонне специалистами различных областей геологической науки, в том числе и геохимии. Это значительно расширило знания по геологии урана, помогло выявить новые типы месторождений.

Геохимические исследования рудных месторождений, как известно, с каждым годом приобретают все большее значение [190]. Это особенно относится к месторождениям энергично мигрирующих металлов, обладающих переменной валентностью, поведение которых в сильной степени зависит от щелочно-кислотных, окислительно-восстановительных и других свойств окружающей среды. К числу таких металлов принадлежит и уран.

Для правильного понимания условий образования экзогенных месторождений необходимо знать поведение урана в верхней части земной коры — так называемой зоне гипергенеза.

В поверхностных условиях под влиянием воды, воздуха и организмов происходит разрушение рудных залежей урана. Эти процессы характерны для месторождений, образовавшихся как в зоне гипергенеза, так и в более глубоких зонах (гидротермальные, пегматитовые и другие типы месторождений). В результате вокруг урановых месторождений возникают ореолы рассеяния

в горных породах, водах, воздухе, организмах, на изучении и обнаружении которых основано большинство поисковых методов. Таким образом, решение проблемы поисков урановых месторождений также в значительной степени зависит от уровня наших знаний о поведении урана в зоне гипергенеза.

Низкие температуры и давления, характерные для зоны гипергенеза, отнюдь не означают, что элементы здесь мигрируют менее энергично, чем в магматической оболочке с характерными для нее высокими температурами и давлениями. Напротив, благодаря постоянному притоку солнечной энергии здесь наблюдается исключительно интенсивная миграция элементов, их рассеяние и концентрация, в том числе образование промышленных месторождений. Это в полной мере относится и к урану, который энергично мигрирует в гипергенных условиях.

В своих исследованиях авторы широко использовали гениальные построения В. И. Вернадского относительно роли природных органических веществ и особенно живого вещества (совокупности живых организмов) в миграции химических элементов. Основные биогеохимические выводы ученого мы предложили именовать законом Вернадского, который в нашей формулировке выглядит следующим образом: миграция химических элементов в зоне гипергенеза происходит или при непосредственном участии живого вещества (биогенная миграция), или в среде, геохимические особенности которой (присутствие O_2 , CO_2 , H_2S и т. д.) обусловлены преимущественно живым веществом, как современным, так и существовавшим на Земле в течение всей геологической истории [157—160].

Везде, где в зоне гипергенеза имеются вода и органические вещества, т. е. в почвах, корах выветривания, водоносных горизонтах, поверхностных водах, живые организмы (преимущественно микроорганизмы) разлагают органические вещества и насыщают воды чрезвычайно активными химическими соединениями (H_2S , CO_2 , фульвокислоты и др.), т. е. превращают аккумулированную в органических соединениях солнечную энергию в работоспособную форму. *В этих процессах и заключается геохимическое единство зоны гипергенеза* [159].

Там, где разложение органических веществ происходит без доступа кислорода, возникает восстановительная среда, формируются сероводородный или глеевый

барьеры, на которых создаются благоприятные условия для осаждения металлов, в том числе и урана. В результате этих процессов образуются промышленные руды. Концентрация урана и других металлов может происходить также за счет непосредственной аккумуляции их органическим веществом.

Одной из особенностей современной геохимии является использование законов физической химии и, в частности, химической термодинамики для объяснения процессов миграции и концентрации элементов. Авторы стремились использовать эти идеи и методы, в связи с чем гл. I специально посвятили физико-химическим параметрам урана, а в дальнейшем их неоднократно использовали.

Ранее было показано, что кларк любого элемента определяет многие особенности его поведения в земной коре [159, 160, 161]. Это положение применительно к урану учтено и в настоящем исследовании (см. гл. 2, 4, 7, 10, 13 и 17).

По условиям миграции элементов зона гипергенеза расчленяется на ряд природных систем. Наиболее общим является деление на континент и Мировой океан. В пределах континента выделяется земная поверхность с характерным для нее растительным и почвенным покровом, корой выветривания, грунтовыми и поверхностными водами. Все эти образования тесно связаны между собой и представляют единую природную систему — ландшафт. Научное направление, изучающее миграцию химических элементов в ландшафте, получило наименование геохимии ландшафта [157, 167].

В тундре, тайге, степях, пустынях и других ландшафтах уран мигрирует по-разному, что определяет и различную методику поисков его руд. В некоторых типах ландшафтов образуются урановые месторождения (см. гл. 7).

Ниже ландшафта гипергенные процессы развиваются преимущественно в горизонтах подземных вод. Эта часть зоны гипергенеза называется подзоной катагенеза. Уран, как и многие другие элементы, активно мигрирует в подзоне катагенеза (с этими процессами также связано образование промышленных месторождений урана — см. гл. 11 и 12).

Гипергенные процессы принимают участие и в разрушении урановых месторождений, с которым связано

образование вторичных ореолов рассеяния. Поэтому изучение закономерностей миграции урана весьма важно не только для понимания условий образования урановых месторождений, но и для разработки рациональной методики их поисков по первичным и вторичным ореолам.

При изучении всех видов миграции урана главное внимание привлекают, с одной стороны, геохимические барьеры, на которых концентрируется этот металл, а с другой — зоны выщелачивания, из которых он выносятся. Геохимической характеристике барьеров и зон выщелачивания авторы придают большое значение.

Важным общим принципом геохимических исследований служит историзм, значение которого было подчеркнуто А. А. Сауковым. Этот принцип диктует необходимость изучения характера изменения миграции урана в ходе геологической истории, учета возможности наложения одних процессов на другие, главным образом в связи со сменой тектонических и климатических условий. В дальнейшем мы будем говорить об исторической геохимии месторождений, истории развития вторичных ореолов рассеяния урановых месторождений, геохимических реликтах в ландшафтах и т. д. (см. гл. 7—17).

Изучение гипергенной миграции урана было начато еще основоположниками геохимии В. И. Вернадским и А. Е. Ферсманом [38, 223], однако значительное развитие эти работы как у нас, так и за рубежом получили лишь в последние 30 лет. В результате уран стал элементом, наиболее изученным в геохимическом отношении. Более того, на примере урана были разработаны некоторые общие проблемы геохимии (например, понятие о зоне пластового окисления и др.).

В настоящей работе авторы поставили задачу дать общий очерк геохимии урана в зоне гипергенеза, охватить по возможности все стороны миграции этого элемента в верхней части земной коры, установить основные закономерности. Это, естественно, не позволяет обстоятельно рассматривать многие частные вопросы, с которыми читатель может ознакомиться в других трудах, список которых помещен в конце книги.

ОБЩАЯ ГЕОХИМИЯ УРАНА
В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗАГлава I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕГО ГИПЕРГЕННУЮ МИГРАЦИЮ

Открытие трансурановых элементов существенно изменило представление о положении урана в периодической системе. Со времени создания Д. И. Менделеевым таблицы уран относился к VIa подгруппе и считался аналогом Сг, Мо и W (рис. 1). За это говорили общая максимальная валентность +6, существование солей урановой кислоты H_2UO_4 — уранатов, в основном аналогичных молибдатам и вольфраматам.

Исследования трансурановых элементов показали, что следующий за ураном элемент — нептуний (№ 93) не является аналогом рения (VIa подгруппа), а близок по своим свойствам к урану. Точно так же плутоний (№ 94) близок по свойствам не к осмию, а к урану. Все последующие трансурановые элементы также имеют сходные химические свойства, причем, начиная с америция (№ 95), главная их валентность +3. Это позволило рассматривать уран и трансурановые элементы в качестве новой группы редкоземельных элементов, в атомах которых идет достройка 5f-оболочки. Некоторые соображения указывают на то, что начальным членом ряда является актиний, хотя для него еще и не характерна достройка 5f-оболочки. В связи с этим вся группа получила наименование актиноидов.

Соединения актиноидов одинаковой валентности изоморфны, строение их ионов идентично: M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ и MO_2^{2+} . Для актиноидов характерно закономерное уменьшение радиусов ионов M^{3+} и M^{4+} , аналогичное так называемому лантаноидному сжатию. В образовании химической связи актиноидов могут участвовать не только

6d-электроны, но частично и 5f-электроны, что определяет большее разнообразие валентных состояний, чем у лантаноидов. Таким образом, это — 5f-6d-элементы, и полной аналогии с лантаноидами (4f-элементами) у них нет.

В частности, по ряду свойств уран, как это и отмечал Д. И. Менделеев, действительно является аналогом молибдена и вольфрама и может рассматриваться как крайний член VIa подгруппы. Эта химическая двойственность — принадлежность, с одной стороны, к новой группе редкоземельных элементов — актиноидов, а с другой, — к VIa подгруппе (вместе с Mo и W) — и определяет химические свойства урана. В зоне гипергенеза уран проявляет себя скорее как элемент VIa подгруппы, чем как редкоземельный элемент. В частности, подвижность 5f-электронов обуславливает высокую склонность урана и других актиноидов к комплексообразованию.

Теряя шесть электронов, атом урана приобретает конфигурацию инертного газа радона (№ 86), чем определяются литофильные свойства урана и, следовательно, большое сродство к кислороду, слабое — к сере, накопление в верхней, гранитной, оболочке земной коры. Окислительно-восстановительный потенциал E_0 для металлического урана составляет в сильноокислой среде — 1,8 в, а в сильнощелочной — 2,17 в. Поэтому металлический уран разлагает воду и не может существовать в зоне гипергенеза.

В химии известны соединения U(II), U(III), U(IV), U(V) и U(VI); в зоне гипергенеза существуют соединения U(IV) и U(VI)*, возможны соединения U(V).

Четырехвалентный уран

Ионный радиус U(IV) равен 0,93 Å. По размеру радиуса к урану близок торий (0,96 Å), вследствие чего в гипогенных минералах наблюдается изоморфизм урана и тория. U(IV) встречается также в серии сложных танталатов, ниобатов, в различных окислах и фосфатах редкоземельных элементов, где он изоморфно замещает TR (La — 1,04 Å, Ce — 0,92 Å) и кальций (0,94 Å).

* U(III) не может существовать в зоне гипергенеза, так как нормальный окислительно-восстановительный потенциал ($U^{3+} \rightarrow U^{4+}$) в сильноокислой среде для него равен — 0,61 в, а сильнощелочной — 2,14 в. Таким образом, U^{3+} разлагает воду.

Иногда уран обнаруживает способность к замещению и других четырехвалентных катионов, таких, как Zr, W и Mo.

Ионный потенциал W/R [W — заряд иона (валентность), R — радиус иона] для U^{4+} составляет 4,3, в связи с чем на известной диаграмме Гольдшмидта этот ион попадает в группу катионов, в поле, близкое к границе с амфотерными окислами. (Если ионный потенциал находится в пределах 4,7—8,6, то элемент амфотерен.) Приведенное значение ионного потенциала объясняет слабые основные свойства $U(IV)$, близкие к свойствам тория.

Ион U^{4+} существует только в сильноокислых растворах, при понижении кислотности он гидролизуетсся с образованием UOH^{3+} и UO^{2+} . Широко распространенная в природе двуокись урана UO_2 относится к труднорастворимым соединениям. UO_2 — вещество темно-коричневого цвета со структурой типа флюорита, параметр элементарной ячейки $a=5,4705 \text{ \AA}$. По литературным данным [3], произведение растворимости $[U^{4+}] \cdot [OH^-]^4 = 10^{-52}$ при $25^\circ C$ и давлении 1 атм. Это значение константы относится к синтетическим продуктам; минералы урана, как показывают данные экспериментальных работ, обладают большей растворимостью в воде вследствие присутствия в них примесей трехоксида урана и других металлов. UO_2 хорошо растворима в кислотной и слабее в карбонатной средах. На холоде гидратированная двуокись урана медленно превращается в закись-окись U_3O_8 . Последняя содержит две разновидности частиц урана, в соответствии с чем ее формулу предложено писать в виде $UO_3 \cdot U_2O_5$ [37]. Под воздействием кислорода U_3O_8 легко превращается в UO_3 , а при нагревании в атмосфере водорода восстанавливается до UO_2 . По тем же данным система уран — кислород вообще представляется довольно сложной, включающей широкую область соединений с нестехиометрическим составом.

Силикаты $U(IV)$ растворимы в сильноокислых и в меньшей степени в щелочных растворах. Из четырехвалентных соединений урана хорошо растворимы в воде UCl_4 и $U(SO_4)_2$, вследствие чего в водных растворах $U(IV)$ устойчив в сильноокислых сульфатной и хлоридной средах. Так как сильноокислые хлоридные воды в природе почти не встречаются, то возможности существования урана в четырехвалентном состоянии в водном рас-

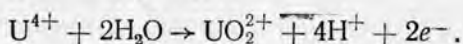
творе в природных условиях ограничивается сильноокислыми сульфатными водами. В сульфатных кислых растворах кроме простых сульфатов урана присутствуют также комплексные соединения [3]. Возможность длительной миграции урана в форме U(IV) в кислых сульфатных природных водах ограничена процессами окисления, особенно под влиянием Fe^{3+} , и нейтрализации, но по-видимому, на короткие расстояния все же возможна.

В химии известны гидраты двуокиси и закиси-окиси урана; искусственный гидрат $UO_2 \cdot 2H_2O$ легко растворяется в кислотах, но нерастворим в щелочах. В карбонатных растворах он растворяется частично, образуя карбонатные комплексы. U(IV) образует карбонатный комплекс состава $[U(CO_3)_5]^{6-}$. Этот комплекс устойчив в растворах, содержащих избыток HCO_3^- или CO_3^{2-} . При добавлении к таким растворам ионов H^+ или OH^- осаждается $U(OH)_4$. Вследствие неустойчивости комплексов U(IV) возможность существования их в природных гипергенных растворах маловероятна. U(IV) в зоне гипергенеза в минералах устойчив в восстановительных условиях. Он сохраняется и в окислительной обстановке в таких соединениях, как танталаты и ниобаты, которые почти не подвержены выветриванию.

Шестивалентный уран

Способность урана терять шесть электронов обуславливает проявление кислотных свойств его высшего окисла, а высокий порядковый номер (сравнительно большой размер иона) — развитие основных свойств. Это сочетание создает амфотерные свойства U(VI), поведение его в кислой, нейтральной и слабощелочной средах как слабого основания, а в сильнощелочной — как слабой кислоты.

В водных растворах U^{4+} легко окисляется до иона уранила по реакции [133]



Различные окисляющие агенты также могут осуществлять эту реакцию.

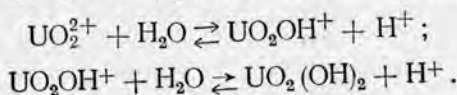
Уранил относится к числу крупных катионов с размерами, значительно превышающими размеры главных

катионов, распространенных в зоне гипергенеза*. В результате даже при очень низком содержании урана в водах при его осаждении образуются самостоятельные минералы уранила, так как уранил не может входить в состав других минералов в виде изоморфной примеси. Это дало основание В. В. Щербине [253] подчеркнуть, что уран — редкий, но не рассеянный элемент (высокая способность к образованию собственных минералов).

Крупные размеры уранил-иона определяют его легкую адсорбируемость отрицательно заряженными коллоидами (силикагелем, гидроокислами марганца, глинистыми минералами). По некоторым свойствам уранил напоминает другие двухвалентные катионы, например кальций. Так, хлориды и сульфаты уранила легко растворимы, а карбонат и фосфат — трудно [121]. По интенсивности выноса из коры выветривания уранил также близок к кальцию. Однако по другим свойствам уранил резко отличается от ионов щелочноземельных металлов, причем в одних условиях проявляет большую подвижность, а в других — меньшую.

Е. С. Макаров с сотр. [131] на основании экспериментов пришли к выводу, что в уранинитах и настуранах U(VI) находится в виде уранильных групп UO_2^{2+} , в которых межкатионное расстояние U—O составляет приблизительно 1,90 Å. Для компенсации положительного заряда уранила в пустоты решетки внедряются отрицательно заряженные ионы кислорода O^{2-} . Таким образом, формула трехокиси урана приобретает следующий вид: $UO_3 = UO_2^{2+} \cdot O^{2-}$.

По С. А. Брусиловскому [31], гидролиз ионов уранила идет по схеме (при 0,1 M концентрации урана)



По представлениям Г. Б. Наумова [256], механизм гидролиза уранила следует рассматривать с позиций комплексообразования, и формула уранила в водном растворе предлагается в виде комплексного иона, где все шесть координационных мест заняты молекулами

* Ионные радиусы других двухвалентных катионов равны, Å: Be^{2+} —0,30; Mg^{2+} —0,65; Ca^{2+} —0,94; Sr^{2+} —1,10; Ba^{2+} —1,29; Ra^{2+} —1,37.

воды: $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В соответствии с этим и общая формула продуктов гидролиза должна быть написана в виде $[\text{UO}_2(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ (где n может быть от 0 до 6).

Непосредственная гидратация трехоксида урана легко приводит к образованию продуктов, содержащих до 2,5 молекулы воды [90]. Дигидрат трехоксида урана $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ легко получается при действии воды на безводную UO_3 . Растворимость $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, по тем же данным, несколько выше, чем моногидрата, и составляет 0,16 г/л. Произведение растворимости гидроксида уранила при 20° С имеет следующие значения [31]:

$$S_p(1) = [\text{U}_2\text{OOH}^+] \cdot [\text{OH}^-] = (1,3 \pm 0,35) \cdot 10^{-12};$$

$$S_p(2) = [\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = (6 \pm 2) \cdot 10^{-18}.$$

Растворимость $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ составляет $(1,05 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ М при ионной силе раствора $\mu = 0,001$. В природных условиях при растворении в воде урановых минералов вначале происходит гидратация трехоксида, вследствие чего повышается растворимость этих минералов. В водных растворах $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет склонность к образованию полимерных ионов и коллоидных агрегатов.

Соли U(VI) являются производными UO_3 . Благодаря амфотерным свойствам UO_3 в щелочной среде U(VI) дает анионы. Известны соли: уранаты, диуранаты и полиуранаты — производные от кислот $\text{H}_m\text{U}_n\text{O}_q$. Все уранаты трудно растворимы в воде, в том числе и уранаты натрия. Уранаты сильно ядовиты [так же, как соли As(III)].

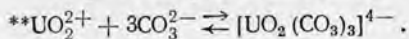
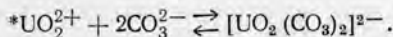
Трудной растворимостью в воде уранаты сильно отличаются от солей других элементов VIa подгруппы: хроматов, молибдатов, вольфрамов. Это, а также кристаллохимические соображения заставляют некоторых исследователей рассматривать уранаты не как соли урановой кислоты, а как соединения уранила — сложные окислы. В кислотах уранаты легко растворяются с образованием солей уранила. рН осаждения $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ колеблется от 3,8 до 6,0. Эксперименты С. А. Брусилковского [31] показали, что при изменении исходной концентрации урана от 0,1 до 0,00001 М рН начала осаждения растет от 4,00 до 7,22.

В общем, по величине такого важного фактора, как рН осаждения гидроокислов, уранил ближе к Al^{3+} , чем к двухвалентным катионам, особенно он далек в этом отношении от щелочноземельных металлов Mg и Ca. Эти данные, казалось бы, однозначно определили характеристику U(VI) как типичного катиона, подвижного только в кислых средах. В действительности это не так, и уранил энергично мигрирует не только в кислых, но и во многих нейтральных и щелочных средах, что объясняется его вхождением в состав комплексных анионов.

Сульфаты уранила $UO_2SO_4 \cdot nH_2O$ хорошо растворимы в воде. С сульфатами щелочных металлов они образуют двойные и комплексные соли, главным образом типа $M_2[UO_2(SO_4)_2]$ и $M_4[UO_2(SO_4)_3]$, где M может быть K, Na, Li, Cs, Rb, Mg, Fe^{2+} . Все двойные и комплексные соли также хорошо растворимы в воде. В водном растворе сульфатные соли уранила устойчивы в кислой среде. По данным В. В. Щербины [253], 0,1 н. раствор UO_2SO_4 устойчив при $pH < 4,25$. При более высоком рН в результате гидролиза солей выпадает в осадок $UO_2(OH)_2$.

Комплексные карбонатные соединения уранила в большинстве своем также хорошо растворимы в воде. Известны два основных карбонатных комплекса уранила: $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ [37]. Для реакции образования первого комплекса* [134] константа равновесия равна $10^{-14,7}$, а для реакции образования второго комплекса** — $10^{-18,3}$. Хорошая растворимость комплексных карбонатных соединений уранила со щелочными и щелочноземельными элементами обуславливает растворимость большинства солей U(VI) в карбонатных растворах.

Комплексный ион $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ устойчив в растворах при отношении $CO_3^{2-}/UO_2^{2+} > 3$. Наиболее устойчив комплексный ион в растворах при $pH = 7 \div 11$. Образование в зоне гипергенеза простых карбонатов уранила маловероятно, так как необходимые для этого условия высоких концентраций урана и CO_2 здесь почти не реализуются [256]. Уменьшение концентрации CO_2 в растворе приводит к разрушению карбонатных комплексов



и образованию $UO_2(OH)_2$. Ионы уранила вообще довольно сильные комплексообразователи и могут давать комплексные соединения как с неорганическими, так и со многими органическими аддендами. Координационное число $U(VI)$ в комплексах равно 8, но так как уран входит в них в виде иона уранила UO_2^{2+} , то два места в координационной сфере урана занимает кислород, входящий в уранил-ион, и, таким образом, координационное число уранил-иона равно 6 [37]. Предполагается, однако, что связь между ураном и аддендами в комплексах носит отчасти ковалентный характер. Кроме сульфатных и карбонатных известных комплексы уранила со многими другими аддендами: F, Cl, NO_3 и пр. Однако их роль в природных условиях пока не ясна.

Фосфаты, арсенаты, ванадаты, молибдаты и силикаты уранила относятся к категории соединений, трудно растворимых в дистиллированной воде, но они легко растворяются в щелочных карбонатных и кислых сульфатных растворах. Фосфаты уранила имеют переменный состав и различное число молекул воды. Растворимость фосфата уранила в дистиллированной воде при $25^\circ C$ составляет $5 \cdot 10^{-6} M$, pH осаждения равно 1,5—2,5. В химии известны преимущественно двойные фосфатные соли уранила типа $M(UO_2)_2(PO_4)_2$, где M — Cu, Fe, Mn, Ca, Pb. Все эти соединения трудно растворимы в воде, но легко растворимы в слабокислых и щелочных карбонатных растворах. Аналогичными свойствами обладают арсенаты и ванадаты уранила. Природные силикаты уранила также легко разлагаются в слабых кислотах и в щелочной среде.

В природных условиях довольно широко распространены ассоциации урана с органическим веществом. Экспериментальными работами установлено, что все аминокислоты в водных растворах осаждают группу уранила. Гуминовые и фульвокислоты образуют с ураном соединения — гуматы и фульваты урана, обладающие различной растворимостью в зависимости от pH растворов [138]. Нерастворимые фульво-урановые соединения образуются в нейтральной среде, гуминовые — в слабокислой. В. М. Вдовенко [37] отмечает, что среди соединений урана с органическими веществами важное место занимают хелаты — внутрикислотные соединения, в которых наряду с валентной связью возникает координационная связь между ураном и атомом кислорода.

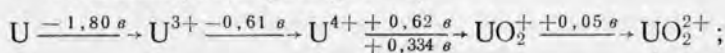
Координационное число U(VI) в этих соединениях равно 8. Вследствие резко выраженных литофильных свойств урана в природе отсутствуют сульфидные и арсенидные его соединения.

Окислительно-восстановительные реакции урана

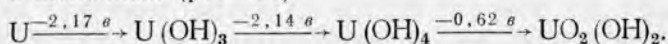
Реакции окисления — восстановления играют исключительно важную роль в миграции урана в зоне гипергенеза. Высокая миграционная способность U(VI) и низкая U(IV) — отличительное свойство урана, обуславливающее его рассеяние в одних геохимических обстановках и накопление в других. В связи с этим окислительно-восстановительные реакции являются ведущими как в процессах образования экзогенных руд, так и в процессах окисления и разрушения урановых месторождений.

Схема нормальных окислительно-восстановительных потенциалов (E_0) урана представляется следующим образом [118]:

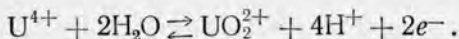
в кислых растворах (pH=1)



в щелочных (pH=14)



В зоне гипергенеза наиболее существенное значение имеет система $U^{4+} \rightleftharpoons UO_2^{2+}$. Для малых концентраций урана, имеющих место в природных водах, окислительно-восстановительная реакция в этой системе в отсутствие комплексообразователей может быть выражена уравнением



При этом имеется в виду, что при низких концентрациях урана в растворе, близких к концентрациям, равновесным с соответствующими осадками гидроксидов, гидролиз не будет приводить к их значительным изменениям. Соответственно этому величину окислительно-восстановительного потенциала этой реакции можно выразить уравнением

$$Eh = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[UO_2^{2+}] \cdot [H^+]^4}{[U^{4+}]},$$

откуда, принимая активности UO_2^{2+} и U^{4+} равными, получаем [51]

$$Eh = E_0 - 0,06 \text{ рН}.$$

Значение E_0 , по Латимеру [118], равняется 0,334 в для солянокислой среды и 0,404 в для сернокислой. При-

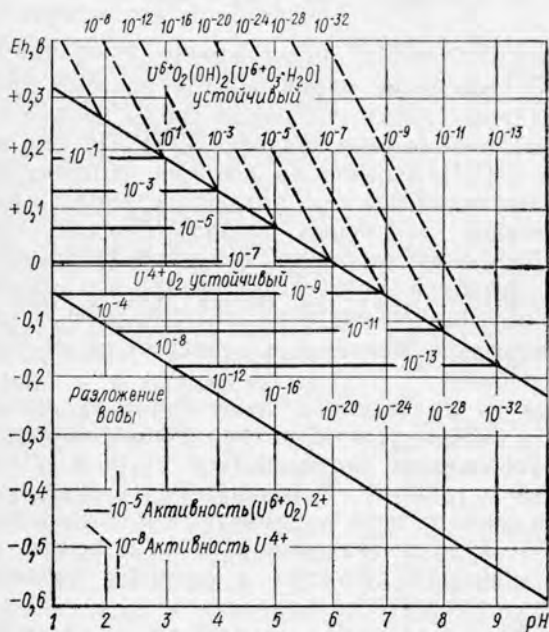


Рис. 2. Поля устойчивости $U^{4+}O_2$ и $U^{6+}O_2(OH)_2$. Контур и числа показывают равновесную активность ионов U^{4+} и $(U^{6+}O_2)^{2+}$ [51].

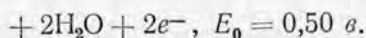
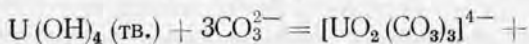
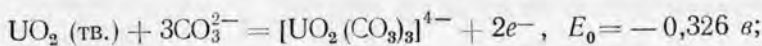
нимая среднее значение $E_0 = 0,364$ в, получаем

$$Eh = 0,364 - 0,06 \text{ рН}.$$

Это уравнение может быть использовано для построения полей устойчивости $U(IV) - U(VI)$ в стандартных условиях (рис. 2).

В присутствии карбонатов благодаря устойчивости в водных растворах уранил-карбонатных комплексов

окислительно-восстановительные потенциалы системы $U(IV) - U(VI)$ в сильнощелочной среде иные [134]:



Система $U^{4+} \rightleftharpoons UO_2^{2+}$ недостаточно термодинамически обратима. Окисление урана в этой системе протекает очень медленно, когда потенциал среды ненамного превышает его равновесное значение [37]. По тем же данным, для $U(VI)$ характерна реакция фотовосстановления, выражающаяся в том, что соли уранила в растворе в присутствии различных восстановителей, особенно органических веществ, разлагаются под действием света. Явление фотоллиза приводит к тому, что измеряемое значение потенциала раствора, содержащего ионы UO_2^{2+} и U^{4+} , несколько меняется в зависимости от того, как освещен раствор.

Исходя из приведенной выше формулы, при значениях рН в интервале 4—8 начало восстановления урана будет колебаться от значений $Eh = +0,15 \text{ в}$ (рН=4) до $Eh = -0,15 \text{ в}$ (рН=8). В результате явления фотоллиза восстановление по всей видимости может происходить и при более высоких значениях Eh , если в воде растворены органические вещества и растворы подвергаются действию солнечного света.

Восстановление урана, входящего в карбонатные комплексы, требует более низких значений окислительно-восстановительных потенциалов [146]. Однако следует иметь в виду, что карбонатные комплексы уранила устойчивы только в щелочных и близких к нейтральным средах и разрушаются уже в слабокислых.

Влияние геохимических особенностей природных сред приближенно отражают данные экспериментального изучения зависимости окислительно-восстановительного потенциала системы $U(VI) - U(IV)$ от рН и анионного состава природных вод (рис. 3) [169]. Сходный характер кривых 1 и 2 свидетельствует об общих закономерностях зависимости Eh от рН для сульфатных и хлоридных растворов, а разница в значениях Eh при одних и тех же рН связана, по всей видимости, с различной

устойчивостью хлоридных и сульфатных комплексов уранила. Кривые 3 и 4 указывают на изменение Eh в растворах, содержащих карбонаты, что является следствием образования комплексных соединений урана. Влияние карбонатов сказывается вплоть до значения $pH \approx 5$, ниже которого содержание карбонатов в растворе ничтожно.

Таким образом, важнейшими химическими свойствами урана, определяющими его миграцию в зоне гипергенеза, являются:

1) малая подвижность соединений U (IV) и высокая подвижность U (VI), вследствие чего реакции восстановления являются ведущими в процессах осаждения, а реакции окисления — в процессах переноса урана;

2) образование U (VI) катиона уранила, имеющего крупные размеры и подвижного в слабокислых растворах;

3) легкая растворимость карбонатных комплексов уранила, устойчивых в нейтральных и слабощелочных растворах;

4) образование уранилом труднорастворимых соединений с PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_2 и органическими кислотами.

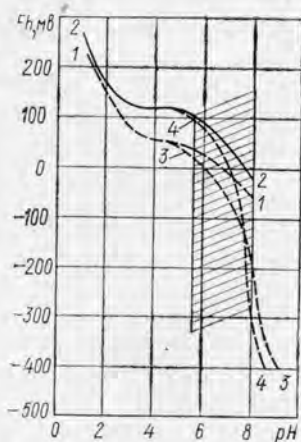


Рис. 3. Зависимость Eh системы U(VI)—U(IV) от pH в растворах с разным анионным составом [169]:

1 — сульфатный раствор; 2 — хлоридный раствор; 3 — сульфатный раствор, содержащий карбонаты; 4 — хлоридный раствор, содержащий карбонаты. Заштрихована область pH , обычных для природных вод.

Глава 2. УРАН В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Кларк урана в земной коре и кларки его концентрации в системах земной коры

По данным последних лет, кларк урана в литосфере равен $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ [43]. Аналогичные кларки имеют В, Мо, Уб, Нf и Тl. Известно, что с ростом порядкового

номера кларки элементов в общем уменьшаются. Вместе с тем уран, занимающий 92-ю клетку периодической системы, по величине кларка стоит на 54-м месте, значительно опередив Вг (№ 35), Ru, Rh, Pd (№ 44, 45, 46), Cd (№ 48) и многие другие элементы. Такие соседние радиоактивные элементы, как Pa, Ac, Ra, распространены значительно менее урана (кларки соответственно равны $1 \cdot 10^{-10}$, $6 \cdot 10^{-14}$, $1 \cdot 10^{-10}$ ‰). Практически отсутствуют на Земле Fg (№ 87) и At (№ 85). И только торий (№ 90) более распространен, чем уран ($1,3 \cdot 10^{-3}$ ‰).

Таким образом, уран является «избыточным элементом». Это объясняется рядом причин. Ядро ^{238}U (наиболее распространенный изотоп) включает четное число протонов и нейтронов, а такие ядра наиболее распространены (имеют наибольшие кларки). Отметим, что ядра протактиния и актиния содержат нечетное число протонов. Уран обладает большим сродством к кислороду: это типичный литофильный элемент, в связи с чем при дифференциации Земли на оболочки уран сконцентрировался в литосфере, в килых породах (см. ниже). Наконец, период полураспада ^{238}U соизмерим с возрастом Земли как планеты. Поэтому за время существования Земли распалась лишь часть первоначального количества урана. Иначе говоря, первоначальный уран «уцелел» в земной коре.

Кларк химического элемента во многом определяет его роль в земной коре. Энергично мигрирующие элементы с высокими кларками часто определяют геохимическую среду — такие обобщенные показатели, как Eh , рН, тип восстановительной обстановки и т. д. Подобные элементы называют типоморфными [156].

Низкий кларк урана в литосфере ($2,5 \cdot 10^{-4}$ ‰) исключает его типоморфность в большинстве геохимических систем земной коры: он, как правило, не определяет условий миграции других элементов и «вынужден приспособляться» к той геохимической обстановке, которая создается главными элементами (O, S, Fe, Cl, Na и т. д.). И только местами на урановых месторождениях высокая концентрация этого металла позволяет ему оказывать сильное влияние на окислительно-восстановительные условия среды — там уран становится типоморфным.

При изучении систем земной коры особенно важно установить так называемый кларк концентрации (КК) —

отношение содержания элемента в данной системе (минерале, породе, первичном и вторичном ореоле и т. д.) к кларку литосферы или кларку ее части — кислых изверженных пород, основных, осадочных и т. д. Кларк концентрации дает представление о степени концентрации элемента в системе, в том числе и в рудных телах месторождений.

Кларк концентрации урана в рудах колеблется от 100 до 10 000 [158]. Сравнительно небольшой КК урана в сочетании с высокой интенсивностью его миграции и способностью к концентрации в зоне гипергенеза определяет большое число генетических типов уранового рудообразования. Таковы его концентрации в углях, битумах, песчаниках, торфяниках, фосфоритах, глинах с остатками рыб, бурых железняках, углеродистых сланцах и т. д. Не все генетические типы концентраций имеют промышленное значение, так как запасы в отдельных случаях слишком малы, но все они образуют рудопроявления и содержат руду. Если бы практическое значение имели только богатые руды, число генетических типов урановых месторождений сократилось бы. Наоборот, если бы промышленность стала использовать еще более бедные руды, например с КК 10^1 — 10^2 , то в качестве месторождений стали бы фигурировать новые генетические типы, в том числе массивы осадочных и изверженных пород.

Различия в кларках не позволяют при характеристике миграции сравнивать абсолютное содержание химических элементов в различных системах. Правильнее в этом случае сравнивать кларки концентрации, так как при этом как бы устраняется влияние кларка. В табл. I приведены химические элементы, обладающие такой же способностью к концентрации и рассеянию в разных системах земной коры, как и уран (по КК U/КК X). Как видим, уран — характерный элемент верхней части земной коры — гранитной и осадочной оболочки (глины и сланцы). В мантии он сильно рассеян; его КК равен $n \cdot 10^{-3}$. По способности к рассеянию в ультраосновных породах уран занимает одно из первых мест. Его аналогом по КК является только один элемент — барий.

Не характерен уран и для базальтовой оболочки (КК составляет 0,2): по степени рассеяния к нему наиболее близки Th и Tl и несколько дальше — K, Rb, Cs, Be и Cl. Напротив, для гранитной оболочки характерна концен-

Элементы с близкими значениями кларков

Показатель	Критерий выделения по величине $\frac{KK U}{KK X}$	Мантия		Базальтовая оболочка земной коры	Гранитная оболочка земной коры
		нижняя (по составу каменных метеоритов)	верхняя (ультраосновные породы)		
KK U		$6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,2	1,4
Элементы с близкими значениями KK	1,1—0,9	Ba	Нет	Tl, Th	Rb, Li, Be, Cs, Tl, Sn, Th, Ag, Pb, Cl, Br, F, Ra, K, Ba
	2—0,5	Pb, Ba, Th	Ba	Tl, Th, Cs, Rb, K, Ra, Cl, Be	Th, Rb, Li, Be, Cs, Tl, Sn, Pb, Cl, Br, F, Ra, K, Ba, Mo, Se, Zn, Hg, I, S, Na, Sr, Ge, As, Si, P, Ag

трация урана и большой группы элементов-аналогов (по величине KK).

К аналогичным выводам на основе других методов пересчета пришли П. П. Смолин [191] и В. И. Рехарский [175].

Хотя по KK урана гранитная и осадочная оболочки близки, между ними имеются существенные геохимические различия. В кислых изверженных породах уран концентрируется с той же (или близкой) интенсивностью, что и Th, Li, K, Rb, Cs, Tl, Be, Ba, F, Cl, Br, составляющие характерную ассоциацию кислых пород. В глинах и сланцах к этим элементам добавляются многие халькофилы — Cu, Pb, Zn и сидерофилы — Fe, Mn, Ni, Co, Cr и даже такой типичный элемент ультраосновных пород, как магний. Эта особенность связана со способностью большинства металлов сорбироваться глинами и органическим веществом, а также осаждаться на восстановительном барьере.

Таблица 1

концентрации в разных системах земной коры

Биосфера					
глины и сланцы	песчаники	карбонатные породы	реки	океан	живое вещество
1,3	0,18	0,9	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Cu, Pb, Sr, Ba, Rb, Be, Ge, Ag, Cr, Al, W, Bi	Mo, V, Cu, Zn, P, Fe	Cl, Mn	—	Rb	—
Cu, Pb, Sr, Ba, Rb, Be, Ge, Th, Ag, Cr, Al, W, Br, Mo, V, Zn, Ni, Co, I, Ca, Mg, Ra, K, Li, Tl, Si, P, Fe, Mn, F	Mo, V, Cu, Zn, P, Fe, Th, Pb, Hg, Na, Mg, K, Rb, Si, Al	Cl, Mn, Se, Pb, Hg, F, B, Si, As, Al, W	Mo, Zn, F, B, Ca, Na, Mg, Sr	Rb, Se, Sn, As, Sb, Au	F, Na, Sr, Li, Si, Fe

Формы нахождения урана в горных породах, урановые минералы

Значительная часть урана, находящегося в изверженных породах, может быть выщелочена природными водами зоны гипергенеза. В этом отношении особенно привлекают внимание граниты, высокое содержание натрия в которых обеспечивает формирование гидрокарбонатных натриевых вод, выщелачивающих легко извлекаемый, так называемый подвижный уран. Сильная трещиноватость и водообильность многих гранитов благоприятствуют этому процессу. Все это определяет важную роль гранитоидов как источника питания ураноносных растворов зоны гипергенеза [40, 192, 214].

В осадочных породах значительная часть валового урана также находится в подвижной форме. Для осадочных пород, особенно для глин, битуминозных и углистых пород, большое значение имеет сорбционная форма

нахождения урана, подробно изученная Е. В. Рожковой с сотр. [176].

В. М. Гавшин [50] отмечает, что широкое использование микрорадиографии привело к открытию ураносодержащих слоистых силикатов (гидрослюд, хлоритов, каолинита, галлуазита и др.). Последние содержат до 3% и более урана, не образующего самостоятельных минералов. Подобное «сорбционное оруденение», по данным автора, характерно для руд в некоторых континентальных красноцветных толщах, причем в глинистых минералах сосредоточена подавляющая часть урана. Эксперименты показали, что уран, сорбированный слоистыми алюмосиликатами, легко выщелачивается из них карбонатными водами.

Часть урановых минералов, находящихся в зоне гипергенеза, образовалась в этой зоне и является здесь термодинамически устойчивой, а часть возникла в других зонах земной коры и термодинамически неустойчива. Однако, хотя многие урановые минералы изверженных пород, пегматитов и гидротермальных жил не находятся в равновесии с внешними условиями зоны гипергенеза, они очень медленно изменяются и практически устойчивы; некоторые из них накапливаются в россыпях.

Число минеральных видов урана, по А. С. Поваренных [166], составляет 104, из них 8 гипогенных (следовательно, 96 гипергенных). Эти все кислородные соединения, в которых уран ассоциируется с большим числом элементов. В. Г. Мелков [140] в качестве характерной особенности минералогии урана отмечает отсутствие сернистых и галоидных соединений, а также соединений с азотом (нитратов), вольфрамом (вольфраматов), хромом (хроматов), германием (германатов), оловом (станнатов), селеном (селенатов), теллуrom (теллуратов), элементами группы платины.

Минералы урана — элемента со сравнительно низким кларком ($2,5 \cdot 10^{-4}\%$) — встречаются, как правило, на участках урановых месторождений, где содержание данного металла высокое. Действительно, только там обнаруживаются фосфаты, арсенаты, молибдаты, ванадаты, сульфаты, карбонаты уранила. Вне месторождений эти минералы отсутствуют или крайне редки. Если бы уран имел кларк, как у кальция или железа, то его вторичные минералы были бы распространены очень

широко аналогично кальциту, гипсу, лимониту. Напротив, для элементов с еще более низкими кларками, например для рения ($7 \cdot 10^{-8}\%$), вторичные минералы в зоне гипергенеза вообще не характерны (несмотря на некоторые общие черты миграции с ураном). Как мы убедились, число гипергенных минералов урана в 12 раз превышает число гипогенных. Это объясняется тем, что в зоне гипергенеза уран находится преимущественно в шестивалентном состоянии, образуя уранил-ион UO_2^{2+} . Большие размеры этого иона исключают возможность изоморфного замещения, в связи с чем возникают собственные минералы уранила — ванадаты, фосфаты, арсенаты и т. д. В эндогенных условиях уран находится преимущественно в четырехвалентной форме, его ион имеет небольшие размеры, близкие к размерам иона кальция, тория, иттрия и других металлов. Высокие температуры благоприятствуют изоморфизму, а сравнительно небольшие концентрации урана в расплавах и гидротермальных растворах (низкий кларк) — вхождению в решетку других минералов, а не образованию самостоятельных минералов.

По поведению в зоне гипергенеза урановые минералы могут быть разделены на три основные группы:

- А — минералы, образовавшиеся в гипогенных условиях и относительно устойчивые в зоне гипергенеза;
- Б — минералы, образовавшиеся в гипогенных условиях и неустойчивые, сравнительно легко поддающиеся выветриванию в зоне гипергенеза;
- В — минералы, образовавшиеся в зоне гипергенеза (V_1 — в восстановительных условиях, V_2 — в окислительных условиях, V_2' — преимущественно из кислых и слабокислых вод, V_2'' — преимущественно из нейтральных и щелочных вод).

Минералы группы А характерны для пегматитов, некоторых изверженных пород, грейзенов, высокотемпературных гидротермальных жил. Они обычно содержат торий, часто также титан, редкоземельные элементы, цирконий (браннерит, давидит, торинанит, ураноторит, билибинит и др.). Эти минералы трудно поддаются химическому выветриванию, многие из них характеризуются большим удельным весом, в связи с чем они накапливаются в россыпях. Нельзя полностью отрицать возможность химического выветривания этих минералов, но оно

происходит с очень малой скоростью. Уран в них, как правило, четырехвалентен.

Минералы группы Б также образовались в гипогенных условиях — в изверженных породах, пегматитах, гидротермальных жилах и т. д., но они менее устойчивы в зоне гипергенеза и сравнительно легко поддаются химическому выветриванию. Число этих минералов сравнительно невелико, но среди них есть имеющие большое практическое значение (уранинит, настуран, молибдаты урана и др.).

Минералы группы В наиболее многочисленны. В зоне гипергенеза минералы урана образуются двумя основными путями:

1) в результате изменения на месте гипогенных урановых минералов с одновременной их гидратацией [так образуются гидроокислы U(VI) и силикаты];

2) при осаждении из растворов урана на геохимических барьерах: восстановительном, щелочном, испарительном, сорбционном и др. Основными осадителями урана являются анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , VO_4^{3-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_2 , глины, гидроокислы железа, гумус, H_2S и др.

Немногочисленная, но практически очень важная группа урановых минералов образуется в зоне гипергенеза в восстановительных условиях — в зоне цементации гидротермальных урановых месторождений, на восстановительном барьере в водоносных горизонтах. Там образуются гипергенные «черные» руды (черни, коффинит, настуран).

Наибольшее число урановых минералов образуется в окислительных условиях зоны гипергенеза. Они являются преимущественно производными уранила, содержат воду, характеризуются малым количеством примесей. Значительная часть этих минералов представляет собой соли кислородных кислот. Возможно, что UO_2^{2+} входит в состав комплексных анионов. Для большинства минералов этой группы характерны яркие цвета (желтые, зеленые, оранжевые, красные и т. д.). Ионы, входящие в кристаллическую решетку данных минералов, имеют большие радиусы и меньшую валентность, чем в группе А, с чем связана меньшая энергия кристаллической решетки, меньшая твердость и значительно большая растворимость.

Уникальная форма иона уранила, его большие размеры объясняют отсутствие структурных аналогов среди минералов уранила, затрудняют изоморфное замещение. С другой стороны, эти же особенности UO_2^{2+} определяют его легкую адсорбцию минералами глин.

Все минералы уранила растворяются в минеральных кислотах, а некоторые и в воде с нейтральным рН (например, сульфокarbonаты уранила). По возрастанию растворимости они располагаются в следующий ряд: гидросиликаты, фосфаты, ванадаты, арсенаты, гидрокислы, карбонаты, сульфаты. Эти минералы являются хорошими поисковыми признаками на урановые руды; часть минералов данной группы имеет промышленное значение.

Окислительные среды зоны гипергенеза по условиям образования урановых минералов четко разделяются на кислую, щелочную и нейтральную. Кислая среда характерна для зоны окисления сульфидных урановых месторождений (ранние этапы развития), для многих районов с влажным климатом; щелочная и нейтральная характерны для районов с сухим климатом, для известняковых массивов во всех климатических условиях и для поздних стадий развития зоны окисления. В каждой из этих сред образуется свой комплекс урановых минералов.

Минералы подгруппы V_2' возникают преимущественно из кислых вод, так как только в кислых водах возможна значительная миграция таких ионов, как PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и др. Гидрогеохимические условия образования мышьяковых и фосфорных слюдок были рассмотрены В. С. Серебренниковым [183]. К этой же группе относятся сульфаты уранила (циппеит, иоганнит и др.). Все эти минералы могут возникать и в щелочных условиях на участках нейтрализации кислых вод. Наконец, следует отметить, что минералы подгруппы V_2' устойчивы в щелочных условиях, т. е. хорошо в них сохраняются. Поэтому они вполне могут существовать в нейтральных и щелочных обстановках в тех случаях, когда этой обстановке предшествовала кислая среда (например, на поздних стадиях развития зоны окисления сульфидных гидротермальных урановых месторождений).

Минералы подгруппы V_2'' , образующиеся преимущественно в щелочных и нейтральных условиях, могут

низкой, чем у большинства других элементов. Только у Li, Fe, Al и Tl биофильность, возможно, еще меньше (см. рис. 4). Ряды биофильности по КК X/КК U имеют следующий вид: C>N>O>Cl>S>B>(P, Br)>>Ge>(Se, Sn)>As>Ca>K>(V, Mo)>(Zn, Sr)>>Ba>Cu>Cs>Rb>Pb>Mg>(Mn, Co)>(Na, Ni)>>F>Si>U>(Li, Y)>Fe>Ti>Al. Конечно, это средние показатели, и у отдельных видов растений и животных биофильность может значительно колебаться. Но все же общий вывод состоит в том, что уран не концентрируется живым веществом, а лишь захватывается им.

Уран в растениях. Коэффициент биологического поглощения

Данные о содержании урана в растениях позволяют определить коэффициент биологического поглощения A_x , равный отношению количества урана в золе растений к его количеству в почвах или горных породах. Чем больше A_x , тем интенсивнее элемент поглощается растениями, тем больше он накапливается биогенным путем в верхних горизонтах почв в процессе разложения растительных остатков*.

Среднее содержание урана в золе растений суши, по Д. П. Малюге [137], составляет $5 \cdot 10^{-5}\%$, по А. Л. Ковалевскому [97], для растений Сибири — $(1 \div 5) \cdot 10^{-5}\%$, что ниже кларка урана в почвах и горных породах.

Содержание урана в золе растений зависит от их видовой принадлежности, возраста (с возрастом в основном растет), органа (обычно в корнях больше, чем в листьях; меньше всего в ветвях, но наблюдаются и иные соотношения). Имеющиеся данные позволяют считать, что коэффициент биологического поглощения урана не превышает единицы, т. е. уран не накапливается в почвах биогенным путем, а лишь захватывается растениями.

A_x урана для большинства видов растений составляет 0,2—0,02 (пределы колебаний 0,5—0,0001) [97]. С увеличением содержания урана в почвах A_x резко умень-

* Если $A_x > 1$, то элемент накапливается биогенным путем, а если $A_x < 1$, то он лишь захватывается организмами, но биогенно не накапливается.

шается и на урановых месторождениях A_x местами составляет 0,001—0,0001. Это связано с тем, что у растений существует «физиологический барьер», препятствующий поглощению высоких количеств урана. Роль такого барьера играют корни, так как в их золе содержание урана может превышать содержание в ветвях и листьях

Тип поглощения	Интенсивность поглощения	Коэффициенты биологического поглощения				
		100-п	10-п	п	0,п	0,0п-0,00п
Элементы биологического накопления	Энергичное	P, S, Cl, Br, I				
	Сильное		Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se			
Элементы биологического захвата	Среднее			Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra		
	Слабое и очень слабое				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd	

Рис. 5. Ряды биологического поглощения элементов [158].

в сотни и тысячи раз [171]. В опытах на искусственных средах корни поглощают в 100—600 раз больше урана, чем надземные органы; на урановых месторождениях корни растений также содержат в сотни раз больше урана. По А. Л. Ковалевскому [97], функцию физиологического барьера отчасти могут выполнять и листья.

Таким образом, в рядах биологического поглощения уран попадает в четвертый ряд — слабого и очень слабого захвата (рис. 5). Эти ряды отражают средние величины, и для отдельных видов растений возможны значительные отклонения. Так, Б. И. Вайсберг отмечает [33], что у некоторых деревьев и кустарников Среднего Поволжья A_x урана равно n .

На основе имеющегося материала можно сделать вывод, что чем проще организовано растение, тем энергичнее оно поглощает уран. Так, Гаузе отметил, что семена высших растений значительно более чувствительны к ядовитому действию солей урана, чем микро-

организмы. Мхи содержат в золе больше урана, чем высшие растения [130, 145].

В. В. Ковальский и др. [99] установили, что в озере Иссык-Куль харовые водоросли концентрируют уран из воды (в 700—1000 раз). Содержание этого элемента в сухом веществе водорослей достигает $4 \cdot 10^{-3}\%$ *. После разложения остатков водорослей уран накапливается в илах, причем установлена прямая зависимость между содержанием урана в водорослях и илах (в сухом веществе ила до $2,7 \cdot 10^{-3}\%$ урана). Таким образом, в некоторых илах озера Иссык-Куль уран накапливается биогенным путем.

В отличие от урана для поглощения радия практически не существует физиологического барьера, и растения накапливают этот элемент пропорционально его содержанию в почве или водоеме. A_x для радия выше, чем для урана (см. рис. 5), в связи с чем в растениях радиоактивное равновесие нарушено в пользу радия (в 10—100 раз). Особенно сильно оно смещается на участках урановых месторождений, где при поглощении урана сказывается действие физиологического барьера. По А. Л. Ковалевскому [97], в растениях Сибири коэффициент радиоактивного равновесия местами достигает многих тысяч и даже десятков тысяч (но есть и малые значения, например, 18 в рябинолистнике).

Уран в организмах животных

Содержание урана в организмах животных чаще всего колеблется от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-5}$ (на живой вес) **. Значительная часть урана сосредоточивается в скелете, твердых тканях. Так, в трубчатых костях, по А. Войнару [45], содержится около $2 \cdot 10^{-4}\%$ урана. М. М. Телитченко [215] изучал поглощение урана дафниями и рыбами из разбавленных растворов. Было установлено, что в телах уклек и карпов уран концентрируется преимущественно в коже с чешуей, костях черепа, позвоночнике и гонадах. Так, например, при концентрации урана в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ г/л в коже и чешуе уклек на-

* С учетом высокой зольности водорослей (около 30—35%) это составляет около $1 \cdot 10^{-2}\%$ в золе.

** Овцы Иссык-Кульской котловины содержат $3,3—6,2 \cdot 10^{-6}\%$ урана, Тульской области — $7 \cdot 10^{-7}\%$, Калужской и Московской областей — $6,3 \cdot 10^{-7}\%$ [99].

капливалось $4,6 \cdot 10^{-2}\%$, в позвоночнике и черепе — $7,7 \times 10^{-3}\%$, в жабрах — $5,3 \cdot 10^{-2}\%$, в гонадах — $5,4 \cdot 10^{-2}\%$ урана (на живой вес). Напротив, в сердце, мозге, селезенке, печени, почках уран не был обнаружен (менее $1 \cdot 10^{-3}\%$). У дафнии в условиях аналогичного опыта уран также накапливался в твердых тканях — в хитиновых створках раковин.

Бентосные организмы Иссык-Куля, особенно моллюски, поглощают уран в количествах, превышающих его содержание в воде озера в 10—80 раз (до $4,8 \cdot 10^{-4}\%$ в сухом веществе). Уран накапливается в известковых раковинах, но по сравнению с харовыми водорослями (см. стр. 33) бентосные организмы содержат урана на порядок меньше. Еще меньше урана в рыбах — до $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ (на сухое вещество) [99].

Таким образом, в водоемах с повышенной концентрацией урана рыбы и другие организмы в некоторых пределах накапливают уран в твердых тканях, особенно в чешуе и костях.

Причины низкого содержания урана в живом веществе

Низкое содержание урана в большинстве растений и животных, малые величины A_x определили и малую биофильность этого элемента, низкое значение биогенной миграции в его геохимии. Причина этого явления лежит не в слабой подвижности данного элемента (он образует многочисленные растворимые соединения в зоне гипергенеза). Например, фосфор значительно менее подвижен в природных водах и почвах, чем уран, но он жадно поглощается всеми организмами. Главная причина малого содержания урана в живом веществе заключается, вероятно, в ядовитости урана. Растворимость его соединений играет скорее отрицательную, чем положительную роль. Известно, что химические элементы 6-го и 7-го рядов периодической системы являются сильными ядами. Таковы ртуть, таллий, свинец и уран. Ядовитость урана определяется именно его химическими свойствами, а не радиоактивностью, так как радий значительно более радиоактивный, чем уран, энергично поглощается организмами.

Уран в микроорганизмах

Хорошо известно, что в истории Fe, S, N и других химических элементов с переменной валентностью важную роль играют микроорганизмы. С одной стороны, они используют реакции окисления как источник энергии для жизнедеятельности, а с другой — реакции восстановления кислородных соединений для получения кислорода, необходимого для дыхания. Таковы микробиологические реакции окисления сульфидов, восстановления сульфатов, нитратов, гидроокислов железа и др. Уран также является элементом с переменной валентностью, поэтому возможно, что за время эволюции возникли обе группы микроорганизмов, которые еще подлежат выявлению. Необходимо искать в природе микроорганизмы, способные окислять U(IV), и виды, способные восстанавливать U(VI). Если их обнаружат, то это будет важно не только в теоретическом плане, но и для решения практических вопросов отработки урановых месторождений методом подземного выщелачивания. Используя расы микробов, способные окислять урановые руды, можно будет интенсифицировать подземное выщелачивание, автоматизировать этот процесс, обойтись без применения минеральных кислот.

Специфические «урановые микроорганизмы» следует искать в зонах окисления урановых месторождений, а также в зоне восстановленных руд.

Актуальным представляется и искусственное выведение (методами селекции) особых рас «урановых бактерий» для подземного выщелачивания и решения других практических проблем. Наше предположение имеет реальную основу, так как способность концентрировать уран установлена у некоторых микроорганизмов. Это доказано для гриба черного аспергила, который может накапливать в 10 раз больше урана, чем его содержится в окружающей среде. По А. Войнару [45], споры гриба *Ustilago carbo* накапливают до $2,36 \cdot 10^{-4}\%$ урана на живой вес.

Биогеохимический метод поисков урановых месторождений

В СССР и за рубежом проведены исследования с целью применения биогеохимического метода для поис-

ков урановых руд. При этом главное внимание обращалось на определение урана в золе растений. По сравнению с содержанием урана в почве и тем более в руде его содержание в золе понижено, но по сравнению с содержанием в растениях безрудных районов оно значительно выше. Так, У. И. Моисеенко [144] показал, что содержание урана в деревьях, травах и мхах в таежно-болотистых урановорудных районах во многих случаях значительно превышает фоновое, составляющее для изученного участка $5 \cdot 10^{-4}\%$ урана в золе. На плато Колорадо зола растений, корни которых размещаются в руде, содержит от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$ урана (в среднем зола деревьев содержит $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ урана при фоне $3 \cdot 10^{-5}\%$). Больше всего урана в корнях [93].

Было также установлено, что растения, легко поглощающие большие количества Na, S, Se и Ca, но малые количества калия, легко поглощают и уран. На плато Колорадо этим условиям отвечают хвойные деревья и степные кустарники семейства розоцветных. Поиски руды возможны при глубине ее залегания не более 20—25 м [93].

В Нингё-Тогё и Кураёси (Япония) в рудном районе зола сосны содержала $(1,3 \div 9,3) \cdot 10^{-3}\%$ урана, а зола кипариса — $5,5 \cdot 10^{-4}$ — $2,3 \cdot 10^{-3}\%$, что значительно превышает фон растений данного района, равный $4 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}\%$ [145].

По данным Д. П. Малюги, на участке уранового месторождения, расположенного в пустыне, растения (*Astragalus villosa*) над рудными телами содержали до $8 \cdot 10^{-3}\%$ урана в золе при фоне $3 \cdot 10^{-4}\%$. Глубинность метода в изученном районе достигала 25 м (урановая минерализация под эоловыми песками по трещинам в пласте пермских песчаников) [137].

Однако «урановый вариант» биогеохимического метода не получил значительного практического применения из-за отсутствия пропорциональности между содержанием урана в почве и золе растений (низкий физиологический барьер для урана — см. стр. 32). В связи с этим А. Л. Ковалевский предложил при биогеохимических поисках урановых месторождений определять в золе не уран, а радий, который практически не имеет физиологического барьера и накапливается в растениях пропорционально его содержанию в почвах [259]. Им совместно с М. С. Макаровым разработан метод опре-

деления радия в растениях на основе альфа-импульсных измерений. Для условий Сибири методика основана на анализе ветвей деревьев и кустарников с учетом их возраста, времени года (лучше всего осенне-зимне-весенний период), быстрого озоления проб в полевых условиях. Производительность метода высокая: 70—140 проб на отборе и измерениях, 100—200 на озолении. Этот «радиофитометрический» метод целесообразно применять в районах, где рудные тела перекрыты чехлом безрудных отложений мощностью 5—50 м.

А. Л. Ковалевский [98] пришел к выводу, что в таежно-мерзлотных ландшафтах биогеохимические поиски легковыветриваемых урановых руд в отдельных случаях эффективнее, чем гамма- и эманационная съемки.

Радиофитометрия применялась в опытно-производственном порядке в одном из районов СССР, где развиты различные генетические типы уранового оруденения — от эндогенных сульфидно-урановых руд до рудопроявлений в современных торфах и аллювиальных глинах [39]. Радиофитометрией фиксировались лишь руды, содержащие растворимые минералы (слюда, сульфаткарбонаты, коллоидные соединения урана). Было выявлено около 200 биогеохимических аномалий, разработана методика разбраковки рудных и безрудных аномалий.

Глава 4. ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ УРАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Некоторые свойства подземных вод

Природные воды зоны гипергенеза в химическом отношении представляют собой истинные и коллоидные растворы различного состава. В форме ионов и недиссоциированных молекул в водах содержатся почти все химические элементы периодической системы (в настоящее время в водах определяют около 45 элементов). Большая часть их находится в состоянии сильного рассеяния (порядка $n \cdot 10^{-5}$ г/л и менее) и лишь Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SiO_2 , Fe^{2+} содержатся в значительных количествах.

Важными компонентами природных вод являются газы, находящиеся в растворенном и спонтанном состоя-

ниях и легко выделяющиеся при изменении физико-химических условий среды, — O_2 , CO_2 , H_2S , N_2 , CH_4 , Rn и др. Во многих водах имеются коллоидные частицы, образующие коллоидные растворы (золи), из которых легко выделяется в виде геля коллоидно-растворенное вещество (SiO_2 , соединения Fe , Al и др.). Поверхностные и в меньшей степени подземные воды нередко содержат твердые вещества, находящиеся во взвешенном состоянии в той или иной степени раздробления (суспензии и механические взвеси). В качестве обязательных компонентов большинства вод следует отметить микроорганизмы (растительные и животные) и органическое вещество.

Органическое вещество в подземных водах существует во взвешенном, коллоидальном и растворенном состояниях. В составе последнего обнаружены нефтяные углеводороды, масла, смолы, различные гумусовые вещества и другие соединения [6]. Деятельность бактерий оказывает значительное влияние на преобразование и состав органического вещества подземных вод. Они способствуют образованию CH_4 , CO_2 и, возможно, H_2 . При этом в анаэробных условиях преобладает образование CH_4 , в аэробных — CO_2 . В аспекте геологического времени преобразование органического вещества подземных вод идет в направлении образования углеводородов и их битумизации. Углеводороды скапливаются в породах, обладающих благоприятными коллекторными свойствами.

Важными показателями, определяющими физико-химические свойства подземных вод, являются окислительно-восстановительный потенциал Eh и концентрация водородных ионов pH . Наиболее распространенные значения pH природных вод находятся в пределах 4—8.

Значения Eh подземных вод колеблются в широких пределах. По данным работы [56], в Средней Азии, Казахстане и на Кавказе Eh подземных вод находится в пределах от +550 мв вблизи поверхности до —480 мв на глубине 3 км. При этом Eh вод, содержащих кислород, большей частью выше +300 мв, иногда снижается до +200 мв. В кислородсодержащих водах с $pH = 6,6 \div 8,5$ значение Eh не превышает +520 мв. Наиболее высокое значение Eh , равное +550 мв, зафиксировано в кислых водах с $pH = 2$ в зоне окисления пирита. Воды осадочных пород, содержащие углеводородные га-

зы, отличаются низкими отрицательными значениями Eh : от -30 до -480 мв. Группа вод, содержащих кроме углеводов H_2S и продукты его диссоциации, имеет значения Eh от 0 до -380 мв, наиболее часто — несколько выше (-200 мв).

А. И. Германов отмечает, что кислородсодержащие воды с высоким положительным потенциалом проникают по отдельным зонам значительно ниже уровня подземных вод ($200-300$ м, иногда $900-1000$ м, считая от области питания водоносного горизонта). Еще глубже распространяется процесс биохимического окисления органического вещества и его продуктов. Этот процесс фиксируется промежуточными значениями Eh подземных вод от $+300$ до -200 мв, чаще ниже нуля.

Ранее неоднократно высказывалось мнение об общей тенденции к снижению Eh подземных вод с глубиной. В свете современных данных это положение не подтверждается. Как нами было показано [158], наиболее восстановительные условия в зоне гипергенеза возникают там, где энергично разлагается органическое вещество без доступа кислорода. Это может быть и на земной поверхности, например в солончаках и болотах, где обнаруживается даже самородная медь, и на восстановительном барьере в местах выклинивания зоны пластового окисления и т. д. Глубокие горизонты иногда имеют более высокий Eh , чем приповерхностные.

В условиях активного водообмена гравитационная вода, свободно движущаяся в породах, преимущественно не отвечает состоянию химического равновесия с породой. Такому равновесию чаще отвечает капиллярная и пленочная вода, заполняющая поры слабопроницаемых пород. Исследования вод, отжимаемых из этих пород под давлением от 100 до $(3-4) \cdot 10^3$ кг/см², показывают, что поровые растворы и гравитационная вода могут быть как близкими по составу, так и резко отличаться друг от друга. Различие это наблюдается тогда, когда попавшая в горные породы чуждая им вода не успевает достигнуть равновесия с породами и их поровыми растворами [14]. Можно предположить, что в процессах гипергенного минералообразования поровые растворы имеют существенное значение, играя роль поставщика катионов и анионов.

Содержание урана в природных водах в окислительных условиях колеблется в пределах $n \cdot 10^{-7}$ —

Таблица 2

Содержание радиоактивных элементов в водах [115]

Условия формирования вод	Тип вод	Содержание в подземных водах			Геохимические условия
		Rп, зман	Rа, з/л	U, з/л	
Воды, циркулирующие в породах с кларковым содержанием U	Воды коры выветривания кислых магматических пород Воды тектонических трещин Высокоминерализованные хлоридно-натриево-кальциевые воды зоны затрудненного водообмена в осадочных породах	До 75	До $n \cdot 10^{-11}$	От $n \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ До $n \cdot 10^{-5}$	Окислительные То же
		До 10	До $n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-7}$	Восстановительные
		До 300—350	До $n \cdot 10^{-11}$	От $n \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ До $1 \cdot 10^{-4}$	Окислительные То же
Воды, циркулирующие в породах, содержащих повышенное количество рассеянных радиоактивных элементов	Воды магматических пород, обогащенных акцессориями Воды осадочных и метаморфических пород, обогащенных рассеянными радиоактивными элементами	До 300	До $n \cdot 10^{-10}$	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5}$	*
		До $4 \cdot 10^4$	До $n \cdot 10^{-9}$	От $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$	*
Воды, циркулирующие в породах с рудными концентрациями радиоактивных элементов	Воды гидротермальных месторождений урана Воды урановых месторождений в осадочных породах	От 100 до $2 \cdot 10^5$	От $n \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-9}$	От $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$ От малых со- держаний до $n \cdot 10^{-6}$	Окислительные Восстановительные
		От 50 до 10^4	До $n \cdot 10^{-8}$	От $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$ От $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-6}$	Окислительные Восстановительные

$n \cdot 10^{-2}$ г/л. Концентрация $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-6}$ г/л характерна для вод морей и рек; $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$ — для ручьев, озер и подземных вод в безрудных породах. В подземных водах на ураноносных площадях содержание урана колеблется в пределах $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-2}$ г/л, достигая иногда в рудниках значения $n \cdot 10^{-1}$ г/л [115, 189, 217].

В табл. 2 приведено среднее содержание U, Ra и Rn в грунтовых и подземных водах разного состава, характерное для различных природных геохимических обстановок [115].

Основные обстановки водной миграции урана, геохимические барьеры и зоны выщелачивания

Геохимические обстановки. Геохимические особенности вод зоны гипергенеза, в том числе их влияние на миграцию урана, определяются содержанием сравнительно небольшого числа главных компонентов—растворенных газов и ионов. По составу растворенных газов было предложено различать три основные обстановки водной миграции: окислительную, глеевую (восстановительную без H_2S) и сероводородную (восстановительную с H_2S) [156].

По условиям миграции урана можно различать два вида глеевой обстановки:

1) слабоглеевая—железо и марганец находятся в двухвалентном состоянии и легко мигрируют в водах, а уран—в шестивалентной форме и также легко мигрирует [вместе с $Fe(II)$ и $Mn(II)$];

2) резкоглеевая—железо и марганец по-прежнему находятся в двухвалентной форме и легко мигрируют в водах, но уран восстанавливается до $U(IV)$ и обладает малой подвижностью; вместе с ураном могут осаждаться медь, ванадий и другие элементы. Потенциалоопределяющими компонентами являются углеводороды и их производные (органические кислоты и др.).

Необходимо отметить, что слабоглеевая обстановка, являясь слабовосстановительной, характеризуется весьма неустойчивым физико-химическим состоянием урана. Наряду с миграцией возможно и осаждение урана на отдельных участках. Направленность этих процессов определяется рН вод, их составом и соотношением систем $Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III)$ и $U(VI) \rightleftharpoons U(IV)$.

По составу растворенных ионов также можно выделить несколько обстановок, главным образом в зависимости от рН, но частично также и от общей минерализации.

Природные воды содержат как газы, так и ионы, в связи с чем геохимические особенности этих вод, т. е. обстановки водной миграции, определяются комбинацией компонентов. Всего можно выделить 18 основных обстановок водной миграции урана в зоне гипергенеза (табл. 3).

Таким образом, из 18 геохимических обстановок девять благоприятны для миграции урана и девять — неблагоприятны.

Геохимические барьеры. Помимо изучения геохимических обстановок большой научный и практический интерес представляют границы между ними, особенно резкие границы, с которыми часто связана концентрация элементов. Такие участки получили наименование геохимических барьеров [158—160]. Геохимический барьер представляет такой участок зоны гипергенеза, где происходит резкое уменьшение интенсивности миграции элементов и, как следствие, их концентрация. Геохимические барьеры представляют самостоятельный и важный объект исследования, так как многие рудные тела урановых месторождений приурочены к барьерам (см. гл. 11 и 12). В основе систематики барьеров лежат процессы, приводящие к концентрации химических элементов. Для урана наибольшее значение имеют два барьера: восстановительный сероводородный и глеевый (меньше значение щелочного, испарительного, сорбционного и других барьеров).

Нередко в одном и том же месте совмещаются несколько барьеров, например, восстановительный глеевый и сорбционный (в торфяниках), карбонатный и щелочной и т. д. Такие барьеры мы называем совмещенными или комплексными (например, глево-сорбционными и т. д.). Возможно и наложение одних барьеров на другие в результате изменения тектонических и климатических условий.

Для характеристики барьеров используют следующие параметры: градиент барьера G , равный изменению геохимического параметра (Eh , рН, концентрация урана и других элементов) на расстоянии l м, и контрастность барьера S , равную разности концентраций урана и дру-

Основные геохимические обстановки водной миграции урана в зоне гипергенеза

Обстановка по составу растворенных ионов	Обстановка по составу растворенных газов			восстановительная с сероводородом
	окислительная (в воде свободный кислород)	восстановительная без сероводорода (глеевая)		
		слабоглеевая	резкоглеевая	
А. Сильнокислые воды	I. Сернокислая	—	—	XIV. Сернокислая сульфидная
Б. Слабокислые воды (органические кислоты, угольная кислота)	II. Кислая	VI. Кислая слабоглеевая	X. Кислая резкоглеевая	XV. Кислая сульфидная
В. Нейтральные и слабощелочные слабоминерализованные воды	III. Гидрокарбонатная, преимущественно кальциевая	VII. Нейтральная и слабощелочная, слабоглеевая	XI. Нейтральная и слабощелочная резкоглеевая	XVI. Нейтральная карбонатная сульфидная
Г. Нейтральные и слабощелочные сильноминерализованные воды	IV. Соленосная	VIII. Соленосная слабоглеевая	XII. Соленосная резкоглеевая	XVII. Соленосная сульфидная
Д. Сильнощелочные (содовые) воды	V. Содовая	IX. Содовая слабоглеевая	XIII. Содовая резкоглеевая	XVIII. Содовая сероводородная

Примечание. Обстановки, благоприятные для осаждения урана, выделены шрифтом; в остальных обстановках уран легко мигрирует.

гих элементов до и после барьера [156]. Чем контрастнее барьер, тем интенсивнее на нем рудообразование.

Для характеристики концентрации элементов на геохимическом барьере нами выведена следующая формула [156]:

$$n_X = K \frac{m_X}{a_1 - a_2},$$

где n_X — содержание элемента X в руде на барьере; K — коэффициент, зависящий от содержания «инертной» массы породы, в большинстве случаев от пористости и плотности цемента (его значение всегда меньше 100, обычно оно колеблется в пределах от 20 до 50); m_X — содержание элемента X в водах, поступающих к барьеру, г/л; a_1 — минерализация воды, поступающей к барьеру, г/л; a_2 — сумма минеральных веществ, не осадившихся на барьере, г/л ($a_1 - a_2$ — количество минеральных веществ, которое осадилось из воды на барьере).

Рассмотрим пример образования урановых руд на барьере. Будем исходить из фонового содержания урана в водах 10^{-5} г/л. Примем, что на восстановительном барьере (сероводородном или глеевом) из вод осаждаются мало сопутствующих элементов, что $a_1 - a_2$ составляет лишь 0,001 г/л, тогда, считая $K=50$, получаем

$$n_U = K \frac{m_U}{a_1 - a_2} = 50 \cdot \frac{10^{-5}}{0,001} = 0,5\%.$$

Следовательно, механизм геохимического барьера допускает образование урановых и других руд из вод с фоновым содержанием металла (лишь бы на барьере не происходило осаждения сопутствующих компонентов или они осаждались в небольшом количестве и процесс осаждения протекал достаточно долго). С этих позиций для рудообразования более благоприятны маломинерализованные «ненасыщенные» воды, из которых не осаждаются главные компоненты (Ca, Fe, Mg и т. д.).

Геохимические барьеры наблюдаются как на сингенетических, так и на эпигенетических урановых месторождениях. В разных частях месторождения могут быть проявлены барьеры разного типа.

Геохимические барьеры возникают и при разрушении урановых месторождений и формировании ореолов. К подобным барьерам часто приурочены вторичные гео-

химические аномалии, являющиеся важными прямыми поисковыми признаками месторождений (см. гл. 7). Наконец, концентрация урана на барьерах возникает и вне месторождений — так образуются многочисленные безрудные аномалии, затрудняющие поиски.

Зоны выщелачивания. Для зоны гипергенеза характерны также участки, где содержание элементов резко понижено за счет выноса (они могут быть названы зонами выщелачивания). Для их формирования особенно большое значение имеют щелочно-кислотные условия вод, в связи с чем выделяются два основных класса зон выщелачивания: 1) зоны кислого выщелачивания; 2) зоны нейтрального и щелочного выщелачивания.

Дальнейшая систематика может быть построена по принципу табл. 3. Так, мы различаем зоны сернокислотного выщелачивания (например, зона окисления сульфидных руд), зоны кислого выщелачивания (подзолистые почвы, тропические коры выветривания и др.), зоны кислого слабоглеевого выщелачивания (таежные болота), зоны содового выщелачивания и др. На участках зон выщелачивания происходит ослабление или даже исчезновение урановых рудных аномалий (см. гл. 7).

Интенсивность водной миграции урана

Для оценки интенсивности водной миграции элементов нами был предложен коэффициент водной миграции K_x , равный отношению содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в горных породах, в которых происходит формирование вод [156, 157]. Чем больше значение K_x , тем интенсивнее водная миграция элемента.

Использование коэффициента водной миграции позволяет сравнивать интенсивность водной миграции распространенных и редких элементов, так как при этом устраняется влияние кларка.

Часто трудно определить долю участия тех или иных пород в формировании химического состава вод. В этих случаях при расчетах K_x может быть использован кларк литосферы. Кроме того, непосредственным источником элемента в водах могут быть не породы, а разлагающиеся растительные остатки, атмосферные осадки и т. д. В этом случае также методически более правильно при расчете K_x использовать кларки.

В 1950—1955 гг. автором настоящей главы были определены коэффициенты водной миграции урана для различных обстановок выветривания. Первая серия исследований проводилась в ландшафтах, сложенных однотипным комплексом изверженных горных пород, преимущественно гранитоидов. Определяя содержание урана в породах, а также в водах ручьев и источников, дренирующих эти породы, можно было вычислить коэффициент водной миграции урана. Исследования проводились в различных ландшафтных зонах. Они показали, что коэффициент водной миграции урана во всех случаях больше единицы; по интенсивности водной миграции уран попадает в одну группу с кальцием, магнием и натрием. Его миграционная способность в коре выветривания значительно больше, чем кремния и фосфора, и значительно меньше, чем хлора и серы. Исследования конкретных ландшафтов были дополнены определением K_x из средних данных.

По С. Г. Батулину [55], трещинно-грунтовые воды горных массивов, характеризующихся степным и пустынным климатом, содержат $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$ г/л урана, что при пересчете на минеральный остаток воды дает $(1 \div \div 2) \cdot 10^{-3}\%$. Аналогичные результаты получаются при изучении химического состава воды рек, текущих по районам с сухим климатом. Это значение $[(1 \div 2) \times \times 10^{-3}\%]$ превышает кларк урана в почвах, изверженных и осадочных горных породах, т. е. коэффициент водной миграции урана превышает единицу.

В районах с влажным климатом в поверхностных и подземных кислородсодержащих водах обычно содержится $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-6}$ г/л урана, но и минеральный остаток там также значительно меньше. Содержание урана в минеральном остатке вод составляет $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}\%$. Расчетный коэффициент водной миграции составляет $0,1 - n$. Таким образом, в отдельных случаях коэффициент водной миграции урана в этих обстановках меньше единицы. Но во всех случаях K_x урана больше, чем у кремния, и близок к K_x кальция. Полученные данные позволили определить место урана в рядах миграции химических элементов в коре выветривания (рис. 6).

Как видим, по интенсивности миграции в коре выветривания уран попадает во второй ряд, в одну группу с Ca, Mg, Na, F, Zn, Sr, Mo, Se. Это определяет многие особенности геохимии урана в зоне гипергенеза и,

в частности, отсутствие месторождений элювиального типа (в коре выветривания), аналогичных элювиальным бокситам, латеритам, силикатным рудам никеля.

Хотя по интенсивности миграции в коре выветривания уран попадает в одну группу с Ca, Na, Mg, Sr, его миграция в зоне гипергенеза резко отлична от миграции названных катионов. Объясняется это в значитель-

I. Окислительная обстановка	Интенсивность миграции					Контрастность миграции		II. Резко восстановительная обстановка (H ₂ S)				
	K _x 100	10	1	0,1	0,01	Слабая	Сильная	K _x 100	10	1	0,1	0,01
Очень сильная	S, Cl, Br, Br ₂					Cl, Br, I		Cl, Br, Br ₂ , I				
Сильная	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se					Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U		Ca, Na, Mg, F, Sr				
Средняя	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Nb, Cu, Li, Ca, Cs, As, Tl, Ra					Si, K, P, Ni, Cu, Co		Si, K, P, Rb, Li, Cs, Tl, Ra				
Слабая и очень слабая	Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, TR, Th, Be, Ta, Sn, Hf, Pd, Ru, Rh, Os, Pt					Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Sn, Hf		Al, Ti, Zr, Y, Zr, Nb, Cu, TR, Nb, Co, Sc, Be, Ta, Sn, U, Mo, Hf, Se, Pd, Ru, Rh, Os				

Рис. 6. Ряды миграции элементов в окислительной и восстановительной сероводородной обстановках зоны гипергенеза [156].

ной степени тем, что щелочные и щелочноземельные элементы в зоне гипергенеза обладают постоянной валентностью и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Уран же в восстановительной среде, как селен и молибден, обладает низкой миграционной способностью.

Многочисленные определения урана в водах, имеющих отрицательный Eh и характеризующихся, таким образом, резко восстановительной средой, дают значения $(1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ г/л и менее. Нередко в таких водах содержится $n \cdot 10^{-7}$ г/л и даже $n \cdot 10^{-8}$ г/л урана [55, 115, 153, 189, 217 и др.].

Определение коэффициента водной миграции урана в такой обстановке дает значение 0,1 и менее (иногда менее 0,01). Иначе говоря, по интенсивности миграции

уран попадает в четвертый ряд — слабоподвижных и инертных мигрантов; он аналогичен Al, Ti, Zr, Sc, TR и другим малоподвижным элементам (см. рис. 6).

Таким образом, в коре выветривания и вообще в окислительной обстановке уран ведет себя как легкоподвижный элемент (Ca, Na, Mg, Sr, F), а в резко восстановительной среде — как инертный (Al, Ti, Zr и др.).

Интенсивная миграция в окислительной среде и низкая в резко восстановительной является характерной особенностью урана, отличающей его от большинства других элементов.

От других элементов с переменной валентностью, осаждающихся в резко восстановительной среде (например, Cu), уран отличается более интенсивной миграцией в окислительной обстановке, так как названные элементы обычно имеют $K_x < 1$, а у урана $K_x > 1$.

Можно говорить о контрастности миграции элементов в разных условиях зоны гипергенеза [156]. Эта контрастность мала для таких элементов, как Cl, Na (интенсивно мигрируют всюду) или Zr, Ti (слабо мигрируют всюду), и очень велика для U, Cu, Zn, Co, Ni и других элементов. Элементы, характеризующиеся высокой контрастностью, образуют значительные концентрации на геохимических барьерах в зоне гипергенеза, в том числе эпигенетические месторождения. По контрастности уран занимает одно из первых мест (см. рис. 6).

В связи с такими свойствами урана для его концентрации в зоне гипергенеза особое значение приобретают восстановительные — сероводородные и глеевые — геохимические барьеры.

Глава 5. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И ПЕРЕНОС УРАНА

Выщелачивание урана из минералов и пород

Растворимость минералов в дистиллированной воде и в природных водах различна. Растворимость урановых минералов в дистиллированной воде по многочисленным экспериментальным данным в общих чертах соответствует растворимости аналогичных химических соединений урана. Хорошо растворимы только минералы группы сульфатов и некоторые карбонаты, все остальные мине-

ралы урана относятся к категории труднорастворимых соединений. Так как природные воды являются растворами разнообразного состава, то в связи с этим и растворимость в них урановых минералов несколько иная.

Воды бикарбонатного состава со слабощелочной реакцией ($pH=7,5\div 8$) являются благоприятной средой для растворения карбонатов, сульфатов, ванадатов, а также окислов урана. По экспериментальным данным Л. С. Евсеевой [75], по степени воздействия катионов на переход урана в водный раствор на первом месте находится Na , на втором — Ca и Mg . В слабоминерализованных бикарбонатных водах с нейтральной реакцией наиболее растворимы сульфаты, сульфокарбонаты и карбонаты урана. Однако при растворении этих минералов в водах не наблюдаются очень высокие концентрации урана из-за нейтрального или близкого к нему значения pH вод. Все остальные минералы урана, включая окислы, при растворении в водах этого типа дают содержание урана в растворе в пределах значений растворимости гидратов окислов $U(VI)$, т. е. в пределах $n \cdot 10^{-4}—n \cdot 10^{-3}$ г/л. Исключение составляют черны, которые благодаря тонкой дисперсности могут находиться в воде в виде взвесей и коллоидов.

Воды карбонатного типа, имеющие $pH=8$ и выше, являются активным растворителем для всех урановых минералов, в большей степени для вторичных и в меньшей — для первичных. Щелочная реакция вод способствует также растворению минералов урана силикатной группы.

Энергичное растворение многих урановых минералов происходит под влиянием кислых вод, содержащих фульвокислоты и гуминовые кислоты. Сульфатные кислые воды активно растворяют все урановые минералы, включая и сложные окислы, содержащие UO_2 , причем химическое воздействие их зависит от pH . Увеличение растворимости настурана и уранинита, по данным наших лабораторных опытов, наблюдается при $pH < 4,5$. Катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в этих водах никакой роли не играют, присутствие железа повышает интенсивность окисления и перехода урана в раствор. В нейтральных сульфатных и хлоридных водах растворимость урановых минералов близка к их растворимости в дистиллированной воде.

Примеси, содержащиеся в труднорастворимых урановых минералах, могут оказывать влияние на их растворимость в природных водах. По данным многих исследователей, одни и те же минералы из различных месторождений обладают разной растворимостью. Примесями могут быть Fe^{2+} , Fe^{3+} , S^{2-} , карбонаты, щелочи и, по-видимому, некоторые тяжелые металлы. При растворении настурана большое значение имеет степень его гидратации и окисленности. Из гидратированных настуранов уран переходит в водный раствор более интенсивно. Анализ термодинамических данных [73] показывает, что устойчивость окислов урана в гипергенных условиях закономерно уменьшается с увеличением их кислородного коэффициента.

При растворении урановых минералов природными водами в зоне гипергенеза, особенно в окислительных условиях, состояние химического равновесия между твердой и жидкой фазами большей частью не достигается. Причина этого — подвижность воды и буферное влияние окружающих пород на pH вод. Даже воды, омывающие сульфатные и сульфатно-карбонатные минералы урана, обогащаются ураном только до концентрации $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$ г/л и очень редко, в застойных водах горных выработок, пройденных по руде — до $(1 \div \div 2) \cdot 10^{-2}$ г/л. Поэтому в природных условиях большое значение имеет скорость растворения минералов, зависящая от многих факторов: растворимости минерала, состава вод, скорости их движения, характера распределения минералов во вмещающих породах, агрегатного состояния минерала и пр. Так, например, концентрация урана в водах из рудных зон, содержащих черни, достигает иногда 0,1—0,3 г/л и является наиболее высокой для природных вод.

Экспериментальное изучение влияния основных компонентов природных вод на переход урана из минералов руд и пород в раствор [75] показало следующее:

1. При значениях pH, близких к нейтральным, ионы SO_4^{2-} и Cl^- не оказывают влияния на выщелачивание урана. Присутствие же иона HCO_3^- резко повышает количество урана, перешедшего в раствор, даже при $\text{pH}=7$.

2. Влияние кислорода на интенсивность перехода урана из настурана и уранинита зависит от веществен-

Таблица 4

Химический состав водных вытяжек из различных урановых руд

Руда	Содержание U в руде, %	Содержание в растворе, мг/л						pH	Содержание U в растворе, 10^{-4} г/л	
		K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻			CO ₂ (своб.)
Трахиллариты с урановой чернью	0,089	3	26,8	7,2	30,0	78,5	4,0	28,9	6,0	2,2
Трахиллариты со вторичными минералами урана	1,120	2	24,3	6,34	36,6	75,7	5,0	44,2	6,0	2,3
Известняк с сульфидами железа и углистым веществом	0,011	3	20,0	14,5	85,4	69,0	3,8	26,5	6,0	31,0
Угристо-кремнистые сланцы с урановой чернью	0,086	4	31,4	13,3	61,0	105,3	14,9	Нет	4,3	18,0
Слюдисто-карбонатно-кварцевая порода с включением битумов	0,250	50	37,17	120,6	91,5	134,9	5,6	70,0	4,9	8,0
Известняки с органическим веществом и карбонатом	0,396	3	35,7	6,3	73,5	82,3	4,6	26,5	7,8	0,2
Кварцево-полевшпатовая порода с сульфидами и смолой	0,055	40	21,4	11,5	122,0	41,1	14,9	30,8	7,8	6,0
Карбонатно-кварцево-серпичтовая порода с настураном и чернью	0,116	4	24,3	1,8	61,0	54,3	3,5	35,4	6,2	0,6
Биотитовые и мусковитовые сланцы, частично окисленные	0,062	6	54,3	120,6	207,4	10,6	9,9	29,0	7,0	5,7
Альбитит-магнетитовая порода с настураном и ненадеквитом	2,42	21	13,5	6,1	112,2	23,0	11,1	28,3	6,8	20,0
Граносенит-порфир с сульфидами, настураном, чернью	0,226	35	24,3	16,9	122,0	58,4	12,0	26,4	7,2	22,0
Фельзит-порфиры с настураном	11,85	2	42,8	12,0	61,0	117,0	3,55	35,0	6,2	85,0

ного состава руд. Существенную роль играют пирит и органическое вещество, понижающие под влиянием кислорода рН растворов, что вызывает интенсивное поступление урана в раствор.

3. Присутствие CO_2 в воде вызывает растворение карбонатных примесей в минералах и появление в растворах иона HCO_3^- . В связи с этим влияние CO_2 на переход урана в раствор проявляется тем активнее, чем выше содержание карбонатов в минерале или руде.

В условиях активного водообмена, когда формируются воды выщелачивания, состав пород оказывает исключительно большое влияние на химический состав вод. Вследствие этого и переход урана в раствор из пород, руд и минералов, а также транспортировка его водами находятся в тесной взаимосвязи с вещественным составом пород. Щелочная карбонатная и кислая сульфатная среды являются для урана крайними химически высокоактивными условиями, обеспечивающими его интенсивную миграцию в водные растворы. Данные экспериментальных работ свидетельствуют о том, что

Таблица 5
Выщелачивание урана из образцов некоторых безрудных пород

Порода	Содержание U		Извлечение U, %
	в породе, %	в водной вытяжке, г/л	
Уголь ископаемый карбона	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	6,6
Гранит палеозойский	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	1,2
То же	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	1,7
Гранит докембрийский	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	2,4
Черные кремнистые сланцы палеозойские	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	12,0
То же	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	6,1
Амфиболит докембрийский	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	1,0
Гнейсо-гранит докембрийский	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	3,3
Гнейс плагиоклазовый докембрийский	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	10,0
Гнейсо-сланец двуслюдяной докембрийский	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	1,3
Глинисто-кремнистый сланец палеозойский	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	3,4
Известняк карбона	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	4,6

концентрация урана в растворах зависит не столько от исходного содержания урана в руде или породе, сколько от химических свойств растворов, образующихся при взаимодействии воды с породой. Наиболее высокая доля извлечения урана была получена при выщелачивании кремнистых сланцев с сапропелевым органическим веществом, ископаемых углей и плагиоклазового гнейса (табл. 4, 5).

Изложенные выше данные необходимо учитывать при оценке различных пород как источников урана в процессах экзогенного рудообразования и степени подвижности урана при выветривании пород различного состава.

Формы переноса урана

Формы существования и миграции урана в природных водах весьма многообразны и обусловлены химическим составом и рН вод, но преобладающими являются, очевидно, уранил-карбонатные комплексные ионы (анионная форма), гидратированные ионы уранила (катионная форма) и уранорганические соединения.

По данным работы [117], в исследованной озерной воде подавляющая часть урана находится в виде комплексного карбонатного иона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, что обусловлено высоким содержанием бикарбонат-иона в воде при $\text{pH}=8,4\div 8,7$. Некоторое количество урана в этой воде имеет положительный заряд, что было установлено при помощи ионообменных смол, и, кроме этого, предполагается, что частично уран находится в виде комплексов с органическими веществами и в сорбированном состоянии на тонких взвесах органического и минерального происхождения.

Изучение состояния урана в океанической и морской водах путем ультрафильтрации, адсорбции на ионообменных смолах и стекле, измерения электрофоретической подвижности [100, 195, 204], и другими методами показало, что уран при $\text{pH}=7,5$ находится в ионно-дисперсном состоянии, предположительно в виде аниона карбонатного комплекса.

Нами [75] изучались подземные воды некоторых урановых месторождений методом электродиализа. По полученным данным, при значениях рН воды в пределах 6—7 и содержании урана $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}$ г/л послед-

ний находится в виде ионов, несущих как положительный, так и отрицательный заряд, но большая часть урана (80—40%) несет положительный заряд. Некоторая часть урана находится, вероятно, в виде недиссоциированных молекул, коллоидных частиц или полимеризованных ионов, причем количество такого урана в разных пробах воды составляло от 6 до 40% его общего содержания.

Ионами урана, несущими положительный заряд, в природных водах, по-видимому, являются катионы UO_2^{2+} и $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, несущими отрицательный — различные анионы, преимущественно комплексные сульфатные и карбонатные. По другим данным [265], при опытах с ионообменными смолами в водных растворах, полученных путем растворения настурана с пиритом ($\text{pH}=3,7$), около 80% находилось в виде анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ в равных количествах. При $\text{pH}>4$ обнаружены только ионы UO_2^{+2} и $\text{UO}_2(\text{OH})^+$. Начиная с $\text{pH}=3,5$, активизируется реакция $\text{UO}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})^+$ и при $\text{pH}=4,5$ выпадает в осадок $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, но при наличии карбонатных и фосфатных ионов этот процесс изменяется, так как в присутствии CO_3^{2-} образуются комплексы: $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, устойчивый при $\text{pH}=4,5 \div 6,5$, и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, устойчивый до $\text{pH}=11$.

Физико-химическими исследованиями [184] установлено истинно растворенное состояние урана в водах пластовой зоны окисления одного из инфильтрационных месторождений. Преобладающая форма урана в этих водах — уранил-карбонатные комплексные ионы; катионная форма имеет подчиненное значение. Аналогичные результаты получены для этих же вод путем термодинамических расчетов [22].

Очевидно, что преобладание той или иной формы урана в воде обусловлено кислотно-щелочной реакцией воды, составом и концентрацией растворенных солей. Влияние общей минерализации воды показано в работе [13]. Автор приходит к выводу, что при минерализации менее 175 мг/л и $\text{pH}<7,3$ преобладающей формой нахождения урана в растворе является $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ (при концентрации его порядка $1 \cdot 10^{-7}$ г/л). Эти условия характерны для поверхностных и грунтовых вод областей с гумидным климатом.

Большое влияние на форму нахождения урана оказывает состояние карбонатного равновесия воды (рис. 7). Области существования различных форм урана в воде в зависимости от его концентрации и суммарного содержания CO_2 построены на рисунке на основании уравнения, составленного авторами работы [70]. При расчетах приняты значения произведения растворимости $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ $1 \cdot 10^{-20}$, константы гидролиза уранила $4 \cdot 10^{-6}$. Отмечается, что фактическая концентрация урана в растворе, как правило, превышает расчетную, что связано со склонностью $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ к полимеризации и образованию гидрооксокомплексов (см. гл. 1).

Кроме описанных распространенных форм миграции урана в водах существенное значение, по видимому, имеют уранорганические растворимые соединения, в особенности в условиях гумидного климата.

Необходимо подчеркнуть склонность гидратов трехоксида урана к образованию в водном растворе полимеризованных ионов и коллоидных агрегатов, особенно в растворах с рН, близкими к нейтральным значениям, и незначительным количеством карбонатных ионов. В этих условиях уран находится в очень неустойчивых формах и легко соосаждается со многими солями, механическими взвесями и коллоидами. В ряде случаев, особенно при относительно высокой его концентрации, это обуславливает неприменимость теоретических расчетов форм существования урана в растворе.

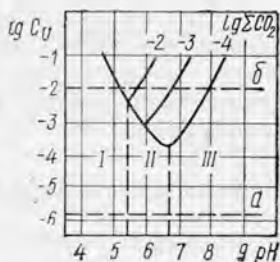


Рис. 7. Диаграмма растворимости урана в зависимости от рН и содержания CO_2 в воде [70]:

I — область преобладания катионных форм урана при содержании CO_2 от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М; II — переходная область; III — область преобладания анионных форм урана; а — верхний предел концентрации урана в фоновых подземных водах; б — верхний предел концентрации урана в водах урановых месторождений.

Глава 6. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Физико-химические процессы, вызывающие осаждение урана из вод, можно условно разделить на две группы: процессы, в которых доминирующую роль играют

реакции взаимодействия пород с растворенным ураном, и процессы, связанные с изменениями химического и газового состава вод, обусловленные сменой гидродинамических условий циркуляции, влиянием испарения, смешением вод различных типов и т. д.

В горных породах важнейшими осадителями урана являются органические вещества, сульфиды, соединения железа, фосфаты, глинистые минералы; в подземных водах — растворенные газы: H_2S , H_2 , углеводороды и другие компоненты, создающие восстановительную среду для урана.

Уран и органические вещества

Начиная с 1954 г. изучению процесса осаждения урана органическими веществами были посвящены многочисленные исследования [27, 30, 47, 138, 164, 177, 178, 283, 288]. Экспериментально доказано, что многие органические вещества обладают способностью осаждать и накапливать уран из разбавленных водных растворов, однако физико-химическая сущность этого процесса объяснялась по-разному. Так, например, Мур [288] считал, что уран связывается вследствие процесса адсорбции и образования уранорганических соединений, Салаи [177] объяснял фиксацию урана гуминовой кислотой процессом обратимого катионного обмена, но позднее, изучая влияние окислительных и восстановительных условий на связывание урана гуминовыми кислотами, он пришел к выводу, что уран связывается гуминовыми кислотами значительно прочнее после восстановления [178].

Механизм связывания урана органическими веществами сложный. Здесь имеют место явления сорбции, ионного обмена, образования уранорганических соединений и, наконец, осаждения урана вследствие восстановительных свойств органических веществ и связанных с ними газов. Однако, если на первых порах изучения парагенетической связи урана с органическими веществами преимущественное значение приписывалось процессам образования уранорганических комплексов и сорбции, то сейчас большинство исследователей считают главными окислительно-восстановительные реакции между ураном и органическими веществами.

В зоне гипергенеза природные органические вещества активно окисляются. Источником кислорода в ана-

эробных условиях могут служить различные неорганические соединения Fe_2O_3 , SO_4^{2-} , NO_3^- , VO_4^{3-} и другие, которые при этом восстанавливаются до Fe^{2+} , H_2S , V^{3+} и т. д. Особенно широко в природе распространена реакция восстановления углеводородом сульфатной серы, содержащейся в подземных водах в виде иона SO_4^{2-} , при активном участии сульфатредуцирующих бактерий: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Метан, продукт естественной эволюции природных органических веществ, очень широко распространен в земной коре, в связи с чем и восстановление им сульфатной серы природных вод до сероводорода при участии бактерий — явление весьма обычное. В связи с этим вокруг скоплений органических веществ под влиянием сероводорода происходит образование пирита за счет железа вмещающих пород. В водопроницаемых породах и в зонах нарушений этот процесс распространяется на большие расстояния, изменяя первоначальный облик пород. В результате всех этих процессов создается резко восстановительная среда, в которой уран восстанавливается и осаждается. Именно в этом заключается главная причина парагенезиса урана и органических веществ.

В этой связи приобретает значение микробиологическая восприимчивость органических веществ. Так, В. М. Пантелеев [155] показал, что в изученном им артезианском бассейне основная масса водорастворимого органического вещества труднодоступна для аэробной микрофлоры, и наиболее энергично процессы биохимического окисления протекают в водоносных горизонтах на выклинивании зоны пластового окисления.

А. В. Коченов и др. [104] показали преимущественное значение восстановительных реакций в фиксации урана торфяниками, которые они изучали. Замеры окислительно-восстановительного потенциала в торфах дали значения Eh от -50 до -100 мв, а расчетные значения Eh осаждения U(IV) при pH среды от 6 до 7,8 составляют -70 мв, что свидетельствует о возможности восстановления U(VI) до U(IV) в данных условиях. В ураноносных низинных старичных торфяниках [125] получены значения Eh от $+200$ до -300 мв с преобладанием отрицательных величин, а pH — от 7,2 до 6,1. В наиболее кислых средах ($\text{pH}=6$) содержание

свободной CO_2 достигает 41 мг/л при $\Sigma \text{H}_2\text{S} = 4 \text{ мг/л}$ и отмечаются явления сульфатредукции. Авторы пришли к выводу, что накопление урана в торфянике происходит вследствие его восстановления при биохимическом окислении органического вещества. Вместе с ураном обнаружены Cr, Mo, As, Cu, Zn, Ti, Zr, V в количествах $n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-2}\%$, Se, Pb, Sn, Nb, Ga, Co, Ni — $10^{-3}\%$ и Be — $10^{-4}\%$.

К весьма интересным выводам пришли Андреев П. Ф. и др. [10, 11]. Эти авторы, проведя серию опытов по восстановлению урана на торфе, горючем сланце, древесине, оксигеллюлозе и крахмале, установили, что образование уранорганических ассоциаций — многостадийный процесс и включает обязательно этап осаждения солеподобных и комплексных соединений. В этом участвуют активные функциональные группы — карбоксильные, карбонильные, гидроксильные и др. Схематически процесс восстановления урана органическим веществом рисуется следующим образом. Вступая в контакт с активными группами, U (VI) переходит из раствора в твердую фазу, давая соответствующие внутрикомплексные или солеподобные соединения. Внутри комплекса U (VI) восстанавливается до U (IV), окисляя органическое вещество с образованием новых активных групп. В результате равновесие сдвигается все время в сторону извлечения новых количеств урана. Процесс идет до тех пор, пока не будет израсходовано органическое вещество или не прекратится поступление урансодержащего раствора.

О ведущей роли реакции восстановления U (VI) до U (IV) в концентрации урана природными органическими веществами свидетельствуют и минеральные ассоциации, наблюдаемые непосредственно на месторождениях урана: обязательное присутствие в рудах сульфидов и других минералов Fe (II), обособление урана в ассоциации с органическими веществами в виде самостоятельных минералов, таких, как уранинит, настуран, коффинит. Как отмечают Вад. А. Успенский и В. Ф. Пеньков [221], прочная форма связи урана непосредственно с органическим веществом имеет подчиненное значение. По-видимому, восстановительные реакции урана при взаимодействии с органическими веществами осуществляются не только внутри органических комплексов, как это предполагается в работах

[10, 11], но и вне их. Этот вывод логически вытекает из рассмотрения элементарного состава природных органических веществ и продуктов их углефикации и полимеризации.

Как известно [220], изменение состава и свойств органического вещества в процессе углефикации связано с отщеплением некоторых групп, в результате чего выделяются подвижные продукты, такие, как CO_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 , H_2S , тяжелые углеводороды. Эти продукты мигрируют в проницаемые породы и транспортируются подземными водами. При углефикации происходят значительные потери массы органического вещества. Так, от стадии торфа до стадии антрацита органическое вещество теряет до 66,8% своей массы [120]. Вследствие потери кислорода (в виде CO_2 и H_2O) в остаточном веществе увеличивается относительное содержание углерода, что приближает его по составу к графиту. Дегенс [69] считает, что при достаточно продолжительном времени метаморфизма (в геологическом аспекте) все ископаемые органические вещества в конце концов превращаются или в ароматические конденсаты типа графита, или в легкие парафиновые углеводороды типа метана.

Почти все элементы, входящие в состав органических веществ и продуктов их углефикации, обладают переменной валентностью (N, C, S) и в соответствии с этим способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. Поэтому природные органические вещества создают в системе вода — порода восстановительную обстановку не только непосредственно в участках их скопления, но и на значительных расстояниях вокруг них. В этом случае потенциалопределяющими компонентами среды могут служить различные продукты углефикации и биохимического преобразования органических веществ — сероводород, окислы азота, водород и другие, транспортируемые подземными водами. Это обуславливает возможность восстановления и осаждения урана на площади прямого или косвенного влияния органических веществ.

Важную группу органических веществ, играющих существенную роль в процессах концентрации урана, составляют битумы. Чаще всего битумы встречаются в нефтегазоносных районах и рассматриваются как продукты окисления нефти. Но известны также многочис-

ленные находки битумов в свитах осадочных и метаморфизованных пород без признаков нефтеносности. По всей видимости, они могут образоваться и путем конденсации жидких и газообразных углеводородов. В зарубежной и отечественной литературе ураноносные битуминоиды известны под названием битум, асфальт, асфальтит, пиробитум, тухолит, карбуран и т. д. Все они не растворяются в органических растворителях (хлороформе, спиртобензоле, ацетоне, бензоле и пр.) и слабо растворимы в щелочах; по составу отличаются от растворимых битумов несколько пониженным содержанием углерода и водорода за счет резкого увеличения содержания кислорода и иногда серы. По данным ИК-спектрометрии, урансодержащие битумы с пониженным количеством водорода сходны с углями и битумами высокой степени полимеризации — антраксолитами и керитами. Уран в битумах находится как в виде самостоятельных минералов — уранинита, настурана, коффинита, так и в тонкодисперсной, практически недиагностируемой форме. Нами совместно с В. И. Кочетковым была предпринята попытка выяснить механизм осаждения урана битумами и, в частности, относительную роль окислительно-восстановительных реакций в этом процессе. Методика опытов разработана, исходя из следующих соображений:

а) взаимодействие урансодержащих растворов с органическими веществами в условиях интенсивного доступа кислорода может привести к образованию уранорганических комплексов и адсорбции урана; возможность восстановления U (VI) в этих условиях сводится к минимуму;

б) при том же взаимодействии без доступа кислорода могут происходить те же реакции, а также и восстановление U (VI) до U (IV);

в) для приближения к природным условиям опыты должны проводиться в слабокислой или нейтральной среде;

г) в отличие от реакций солеобразования и адсорбции окислительно-восстановительные реакции протекают медленно.

С учетом этих соображений были поставлены две параллельные серии опытов: одна — в технологических мешалках при свободном доступе воздуха и вторая — в атмосфере азота, в специальных сосудах. В первом

случае время опытов было постоянным — 4 ч, концентрация урана в исходных растворах $UO_2(NO_3)_2$ изменялась в пределах $3 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ г/л. Продолжительность опытов второй серии была различной и достигала 1, 4 и 9 месяцев. Для того чтобы обеспечить достаточное для этого времени количество урана в растворе при сохранении рН в заданных пределах, уран в виде порошка UO_3 помещался на стеклянном фильтре прямо в раствор. При этом концентрация урана в растворах в течение опытов составляла 0,022 г/л при рН=6,8. В опытах в мешалках использовался раствор $UO_2(NO_3)_2$.

Навеска битумов составляла 1 г при крупности материала ~ 75 мкм, объем раствора 100 мл. В конце опытов твердая фаза отфильтровывалась и промывалась 100 мл дистиллированной воды. Количество урана в промывочной воде учитывалось при подведении баланса. Содержание урана в порошках и растворах определялось по комбинированной методике Волкова — Сахарова; рН и Eh растворов замерялись при помощи потенциометра ЛП-58.

Для опытов использовались природные урансодержащие битумы и гуминовая кислота, выделенная из каменного угля. Некоторые образцы вместе с их характеристикой были предоставлены Вад. А. Успенским. При подведении баланса первоначальное содержание урана в битумах исключалось из суммы металла в твердой и жидкой фазах в конце опытов.

Опыты серий № 31 и 37 (табл. 6) в мешалках не удалось довести до равновесия из-за образования при взаимодействии битума с водой кислой среды со сравнительно низкими значениями рН, что привело к переходу урана из битумов в раствор. В восстановительных условиях (опыты № 2/2 и 8/2) содержание урана в этих битумах повысилось по сравнению с первоначальным на 0,263% (образец 597) и 0,373% (образец 1268). Не доведены до равновесия также опыты в мешалках с гуминовой кислотой. Как в окислительных, так и в восстановительных условиях реакционная способность гуминовой кислоты по отношению к урану оказалась настолько большой, что заданные в растворах концентрации урана были недостаточными для доведения опытов до равновесия.

Результаты опытов по осаждению урана

Номер образца	Органическое вещество	Содержание U в битумах до опыта, %	Восстановительная емкость ΔEh , мв	Опыты в атмосфере азота				
				номер опыта	время опыта, сутки	в конце опыта		
						Eh раствора, мв	pH	содержание U в твердой фазе, %
933	Битум: твердый, темно-коричневый	0,230	80	1/1	180	+130	5,7	0,250
				1/2	280		5,4	0,409
597	твердый, черный	0,720	80	2/1	180	+140	5,3	0,360
				2/2	280		5,3	0,983
18 б	твердый, коричневатокрасный	0,080	90	3/1	180	+125	5,1	0,240
				3/2	280		5,5	0,306
2516	твердый, черный	0,200	40	6/1	180	+100	5,05	0,290
				6/2	280		5,9	0,680
10243	твердый, черный с коричневым оттенком	0,240	35	7/1	180	+130	5,4	0,253
					280		5,3	0,530
1268	твердый, черный с коричневатым оттенком	1,200	80	8/1	180	+135	4,6	0,430
				8/2	280		5,3	1,575
ГУМ-1	Гуминовая кислота из окисленных углей	0,000	450	9/1	180	+130	5,2	1,00**
				9/2	280		5,8	1,24**

* Вынос урана из битума при опытах в открытых мешалках.

** Наблюдается дефицит урана в растворе при опытах в атмосфере азота.

Таблица 6

битумами (аналитик Н. П. Ходжаева)

Опыты в открытых мешалках (время опыта 4 ч)							
номер опыта	в начале опыта		в конце опыта				
	содержание U в растворе, г/л	pH	pH	Ет раствора, мв	содержание U в твердой фазе, %	содержание U в растворе, г/л	баланс, %
30/1	0,030	6,2	6,1	+335	0,280	0,016	98,0
30/2	0,061	5,6	5,7	+370	0,270	0,043	83,0
30/3	0,122	5,0	5,4	+400	0,280	0,105	91,0
30/4	0,305	4,7	5,3	+430	0,280	0,284	96,0
31/1	0,030	6,2	4,3	+575	0,270	0,069	*
31/2	0,061	5,6	4,4	+590	0,360	0,159	*
31/3	0,122	5,0	4,4	+595	0,270	0,167	*
31/4	0,305	4,7	4,6	+609	0,340	0,328	*
32/1	0,030	6,2	6,1	+345	0,210	0,018	103,3
32/2	0,061	5,6	5,8	+355	0,280	0,037	88,0
32/3	0,122	5,0	5,6	+375	0,230	0,102	94,2
32/4	0,305	4,7	5,1	+425	0,200	0,295	104,0
35/1	0,030	6,2	6,3	+345	0,260	0,010	90,6
35/2	0,061	5,6	6,0	+365	0,260	0,035	81,7
35/3	0,122	5,0	5,6	+395	0,270	0,103	98,4
35/4	0,305	4,7	5,2	+420	0,270	0,286	106,6
36/1	0,030	6,2	6,0	+395	0,241	0,020	80,0
36/2	0,061	5,6	5,9	+405	0,262	0,036	70,0
36/3	0,122	5,0	5,2	+455	0,240	0,098	85,2
36/4	0,305	4,7	5,0	+475	0,252	0,275	95,0
37/1	0,030	6,2	3,6	+585	0,271	0,091	*
37/2	0,061	5,6	3,6	+580	0,360	0,120	*
37/3	0,122	5,0	3,5	+575	0,363	0,188	*
37/4	0,305	4,7	3,5	+555	0,361	0,348	*
38/1	0,048	5,7	4,6	+610	0,441	0,0036	99,2
38/2	0,096	5,5	4,5	+620	0,660	0,0219	91,6
38/3	0,240	5,0	4,5	+625	1,260	0,116	100,9
38/4	0,480	4,5	3,5	+635	2,364	0,238	98,7

В опытах, доведенных до равновесия (серии № 30, 32, 35, 36), содержание урана в битумах в окислительных условиях повысилось: в образце 933 — на 0,050%, в образце 186 — на 0,120%, в образце 2516 — на 0,070%, в образце 10243 — на 0,012%. Если эти количества вычесть из содержаний урана, полученных в битумах при опытах без доступа кислорода, то с некоторым приближением можно считать, что за счет восстановительных реакций содержание урана повысилось: в образце 933 — на 0,129%, в образце 186 — на 0,106%, в образце 2516 — на 0,410%, в образце 10243 — на 0,278%. В связи с медленным течением окислительно-восстановительных реакций довести до равновесия опыты не удалось, несмотря на значительную их продолжительность. Очевидно, что восстановительные свойства битумов в отношении урана в данных опытах не исчерпаны. Эти обстоятельства не позволяют увязать полученные результаты с химическим составом битумов и их восстановительной емкостью ΔEh .

Таким образом, главным механизмом аккумуляции урана битумами, так же как и другими природными органическими веществами, является процесс восстановления U (VI) до U (IV), но сорбционные процессы также имеют существенное значение.

Восстановительные свойства некоторых природных органических веществ изучались нами по специально разработанной методике, согласно которой восстановительная емкость ΔEh породы определялась величиной падения окислительно-восстановительного потенциала раствора-окислителя при его взаимодействии с пробой породы [76]. В качестве окислителя применялся 0,1 н. раствор $KMnO_4$ в щелочной среде, создаваемой добавлением 2 мл 10%-ного раствора КОН на 100 мл раствора перманганата. Результаты определения восстановительной емкости органических веществ показаны в табл. 7—9.

Органические вещества растительного происхождения обладают высокими восстановительными свойствами уже на ранних стадиях углефикации, примером чего являются торф и ископаемая древесина. Исключительно высокой восстановительной емкостью обладает гуминовая кислота. Что же касается битумов, то их восстановительная емкость возрастает по мере полиме-

Т а б л и ц а 7

Восстановительная емкость некоторых природных органических веществ

Образец	ΔE_h , мв	Образец	ΔE_h , мв
Гуминовая кислота из каменного угля	450	Керит:	
Ископаемая древесина	300	черный блестящий	60
Торф	215	»	60
Уголь:		коричнево-черный полублестящий	55
блестящий	300	то же	60
полублестящий	280	черный с красно-бурым прозрачным битумом	60
»	245	Битум:	
с фюзеном	155	твердый, коричнево-бурый	40
матовый	115	то же	40
Концентрат рыбных остатков с пиритом	110	жидкий, тягучий, коричнево-бурый	20
Графит из гнейсов с примесью пирита	60	воскоподобный, желто-бурый	30
Антракосолит черный блестящий	125	жидкий, тягучий, буро-желтый	10
То же	120	то же	10
Керит:		Нефть жидкая	10
черный блестящий	75		
»	75		
»	65		

Т а б л и ц а 8

Восстановительная емкость пород (сланцев), содержащих тонкодисперсное сапропелевое органическое вещество

Образец	Содержание, %				ΔE_h , мв
	Σ Fe в пересчете на Fe_2O_3	$S_{\text{сульфидн}}$	$C_{\text{карб}}$	$C_{\text{орг}}$	
Известковый углисто-глинистый	8,20	4,05	8,1	11,4	90
	14,14	9,48	2,3	6,15	105
Углисто-глинистый	4,93	2,05	0,7	8,45	85
	13,23	6,77	—	12,32	85
	6,06	2,20	—	8,17	90
	7,21	3,68	—	9,95	90
Углисто-кремнистый	8,87	5,57	—	8,15	85
	4,44	1,96	—	8,10	65

Восстановительная емкость и содержание урана в ураноносных битумах

Образец	Характер люминесценции	Содержание U, %	$\Delta Eh, мв$
Антраксолит черный блестящий	Не люминесцирует	6,22	125
То же	»	1,93	120
»	»	1,68	115
Керит:			
черный блестящий	»	1,44	75
»	»	1,05	75
»	»	0,732	65
»	»	0,61	60
»	»	0,60	60
»	»	0,57	60
»	»	0,33	60
коричнево-черный полублестящий	Очень слабая коричнево-бурая	0,57	55
То же	То же	0,32	60
»	»	0,30	60
«	»	0,183	60
черный с красно-бурым прозрачным битумом	Слабая желто-бурая	0,153	60
Битум:			
твердый, коричнево-бурый	Яркая желтая	0,060	40
то же	Оранжево-желтая	0,071	40
воскоподобный, желто-бурый	Яркая желтая	0,0015	30
то же	»	0,001	30
жидкий, тягучий, коричнево-бурый	Яркая золотисто-желтая	0,0001	20
то же	То же	0,0001	25
»	»	0,0001	25
»	»	0,0001	20
жидкий, тягучий, бурожелтый	Яркая голубовато-желтая	0,0001	10
то же	Слабая буро-желтая	0,0001	10

ризации: жидкая нефть обладает наименьшим значением ΔEh , антраксолит — наибольшим. И. С. Оношко, изучая ураноносные битумы, также пришла к выводу, что в гипергенных условиях концентрирование урана битумами протекает с прогрессирующей активностью по мере их окисления и достигает максимума в высоко-

окисленных твердых битумах типа окси- и гуминокеритов [152].

Природный графит также характеризуется значительной восстановительной емкостью, хотя теоретически этого не должно быть (так как графит — это углерод C^0). Это можно объяснить тем, что он, как правило, содержит примеси битумообразных и жидких включений углеводородов, гуминовой кислоты и тончайших выделений пирита.

Как видно из табл. 9, содержание урана в ураноносных битумах зависит от их восстановительной емкости. Содержание урана порядка $0,0л$ и выше характерно только для разностей битумов с $\Delta Eh = 40$ мв и выше.

Уран и железо

Взаимодействие между ураном и железом в зоне гипергенеза весьма сложно. Присутствие в природных

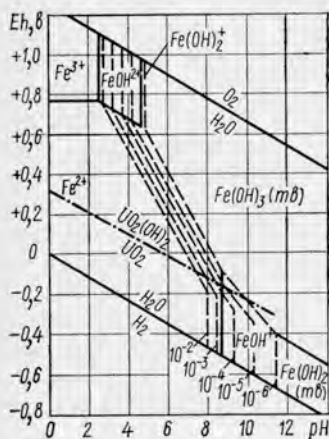


Рис. 8. Поля устойчивости соединений Fe(II) и Fe(III) при активности растворенного железа от 10^{-6} до $10^{-2}\%$ [280]. Штрихпунктирной линией обозначена граница расчетных полей устойчивости U(IV) — U(VI).

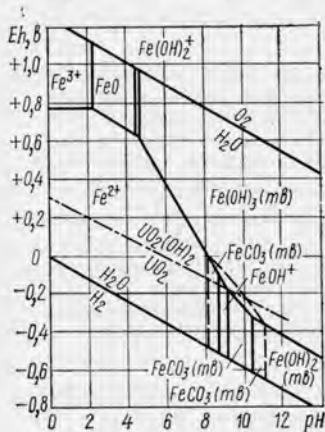


Рис. 9. Поля устойчивости соединений Fe(II) и Fe(III) в карбонатной среде при активности железа $10^{-6}\%$. HCO_3^- — $10^{-2}\%$ (сплошные линии) и 4% (пунктирные линии) [280]. Штрихпунктирной линией обозначена граница расчетных полей устойчивости U(IV) — U(VI).

водах ионов бикарбоната и сульфата оказывает существенное влияние на направление реакций между ураном и железом вследствие способности этих ионов к комплексообразованию с ураном.

Для исследования этого вопроса могут быть использованы совмещенные поля устойчивости соединений железа и окислов урана в сульфатных и карбонатных средах, но, так как при этом не учитываются активности ионов урана, полученные выводы имеют значение только лишь для определения направленности реакций.

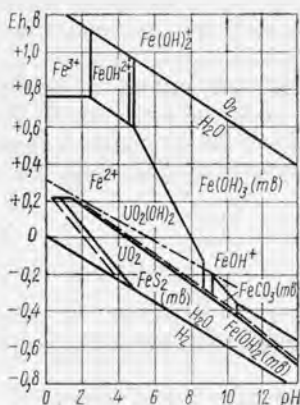


Рис. 10. Поля устойчивости соединений Fe(II) и Fe(III) в карбонатной среде в присутствии иона сульфата при активности железа $10^{-6}\%$, HCO_3^- — $10^{-2}\%$, SO_4^{2-} — $10^{-3}\%$ (сплошные линии) и $10^{-2}\%$ (пунктирные линии) [280]. Штрих-пунктирной линией обозначена граница расчетных полей устойчивости U(IV)—U(VI).

процесс восстановления урана и играет важную роль как соосадитель.

Уран и сульфиды железа

Механизм осаждения урана сульфидами железа довольно сложный. В этом процессе могут принимать участие и железо и сера, входящие в их состав, но, очевидно, в гипергенных условиях необходимым является предварительное разрушение сульфида — частичное высвобождение железа и серы в условиях их

Если полученную зависимость Eh — pH проанализировать на совмещенных полях устойчивости соединений Fe и $U(IV)$ — $U(VI)$ в сульфатной, содержащей карбонаты среде (рис. 11), то можно полагать, что в окис-

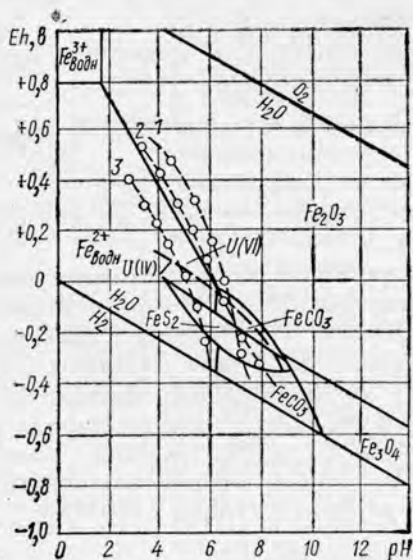
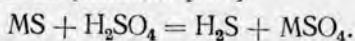


Рис. 11. Совмещенные поля устойчивости соединений железа [51], $U(IV)$ — $U(VI)$ в сульфатной среде, содержащей карбонаты [169], и зависимость Eh — pH в ходе нейтрализации растворов при экспериментальном окислении сульфидов: 1, 2 — пирит; 3 — пирит с примесью халькопирита.

лительной обстановке в кислой среде потенциалопределяющей в растворе является система Fe^{2+} — Fe^{3+} , а при значениях pH , близких к нейтральным, — система S^{2-} — SO_4^{2-} с участием соединений с промежуточными валентностями серы. В этих же интервалах pH имеют место восстановительные для урана условия. Описанные опыты, как нам кажется, объясняют физико-химическую сущность одного из процессов генерации сульфидов и урана из зоны окисления в зону цементации — изменение окислительно-восстановительного со-

стояния элементов в процессе нейтрализации природных кислых сульфатных растворов.

На скорость окисления сульфидов других металлов оказывает влияние H_2SO_4 , образующаяся при окислении сульфидов железа. Она непосредственно действует на сульфиды различных металлов, давая сульфаты с выделением H_2S по реакции [181]



При этом выделяющийся H_2S понижает окислительный потенциал раствора. Существенное воздействие оказывают также такие продукты окисления сульфидов, как $FeSO_4$ и $CuSO_4$, так как при гидролизе они дают кислую реакцию. Реакция идет лишь в отсутствие свободного кислорода, т. е. в зоне сульфидного обогащения, ниже уровня вод, в условиях, переходных от окислительных к восстановительным. Кислые воды, образующиеся при окислении сульфидов, как правило, обогащены различными металлами. Поэтому, попадая в восстановительные условия, растворы обогащают породы не только ураном, но и металлами, соединения которых в низших валентностях, подобно урану, менее растворимы, чем в высших, или металлами, образующими нерастворимые сульфиды. К таким соединениям относятся в первую очередь сульфиды Mo , Pb , As , Cu и других металлов. Кроме этого, в зоне цементации происходят обменные реакции между нисходящими сульфатными растворами и первичными сульфидными рудами, в результате которых также отлагаются сульфиды и сульфосоли.

Сравнительная оценка восстанавливающих свойств железосодержащих минералов и некоторых сульфидов была получена путем измерения восстановительной емкости минеральных фракций этих минералов по описанной ранее [76] методике (табл. 10). Из сульфидов наибольшей восстановительной емкостью обладает пирротин (-175 мв), силикаты же и карбонаты железа характеризуются близкими значениями ΔEh (от 30 до 40 мв).

В природных водах зоны гипергенеза активным восстановителем урана является H_2S . Реакция восстановления урана газообразным или растворенным в воде H_2S осуществляется в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах.

Восстановительная емкость некоторых сульфидов и железосодержащих минералов

Образец	$\Delta E_h, мв$
Пирит:	
из песчаника прибрежно-морских фаций	110
из песчаника континентальных фаций	150
жильный	95
из гранита	110
Пирротин:	
из пегматоидного гранита	175
из эффузивно-осадочных пород	160
Арсенопирит жильный	125
Глауконит из песчаника прибрежно-морских фаций	35
Сидерит из песчаника континентальных фаций	35
Магнетит	40
Хлорит из измененных эффузивно-осадочных пород	30—40
Биотит:	
из пегматоидного гранита	40
из гнейса (с примесью пирита)	70
Пироксен из гнейса	40
Гранат-альмандин из гнейса	35
То же	30
Турмалин из гнейса	30

Адсорбция уранила

Крупные размеры уранил-иона определяют его легкую адсорбируемость отрицательно заряженными коллоидами. Природные минеральные коллоидные образования имеют, как правило, отрицательно заряженную сорбирующую поверхность, в связи с чем способны извлекать уран из растворов, но только ту его часть, которая находится [60] в катионной форме. К природным сорбентам урана относятся гидроокислы железа и марганца, глинистые минералы, силикагели и другие коллоидные и тонкодисперсные минеральные осадки, не вступающие в химическую реакцию с уранил-ионом. Как было показано выше, механизм осаждения урана природными органическими веществами весьма сложный, и не может рассматриваться только как адсорбция.

Адсорбция урана гидроокислами Fe^{3+} изучалась экспериментально [202, 203]. Установлено, что благоприят-

ными условиями при этом являются: 1) среда с $\text{pH} < 6$; 2) сравнительно невысокое содержание в растворе карбонатов; 3) противоположные знаки зарядов урана и гидроокислов железа. В присутствии карбонатов, связывающих уранил-ион в отрицательно заряженный комплексный уранил-карбонатный ион, максимум сорбции урана (5% исходного содержания, равного 0,000476 г/л) установлен при $\text{pH} = 5,3$; при $\text{pH} = 7,2$ сорбция прекращается, а при $\text{pH} = 7,5$ отмечается начало десорбции.

По другим данным [4, 60, 70, 117] максимум сорбции урана на разнообразных природных сорбентах отмечается при $\text{pH} \approx 6$, что объясняется неустойчивостью формы нахождения урана в водном растворе при этих значениях pH . Исследование адсорбции урана на суглинках показало, что сорбируется только катионная форма урана и процесс адсорбции подчиняется уравнению Фрейндлиха; комплексы уранила не вступают в обменно-сорбционное взаимодействие с природными минеральными образованиями (органика не рассматривается). Значительная сорбционная способность по отношению к урану установлена экспериментально для гелей фосфата кальция и бария, алюмогеля, титаногеля, боксита.

Г. М. Алхазашвили с сотр. [7] изучали экспериментально сорбцию урана из сернокислых растворов ($\text{pH} = 1 \div 4$) на монтмориллоните, каолините, гидрослюдах и других минералах. Они установили, что сорбция урана на минералах объясняется ионным обменом, подчиняющимся общему закону обмена катионов. Сорбционная емкость минералов зависит от pH растворов, концентрации урана, температуры процесса и продолжительности контакта минерала с урансодержащим раствором. С повышением pH от 1 до 4 наблюдалось резкое увеличение сорбции. Максимальная сорбционная емкость для монтмориллонита отмечена при 50°C . Увеличение количества примесей в растворе (Fe, Al и пр.) снижает сорбционную емкость минералов по отношению к урану.

Другие процессы осаждения

В зоне гипергенеза большую роль играют процессы соосаждения урана с гидроокислами других металлов

и солями. Концентрации урана, характерные для природных вод, часто значительно ниже концентрации, при которой может образоваться собственная твердая фаза. Кроме того, гидроокиси урана в водных растворах, как уже указывалось, склонны к образованию полимеризованных ионов и коллоидных агрегатов, вследствие чего они даже при концентрации, превышающей их произведение растворимости, могут удерживаться в растворе. И в первом и во втором случаях выпадение урана в осадок может быть вызвано соосаждением его с осадком других солей.

По наблюдаемым в природе минеральным ассоциациям можно предполагать, что уран соосаждается с осадками большинства соединений, выпадающих из природных вод: карбонатами и сульфатами Са и Mg, гидроокислами Fe, Mn, Cu, фосфатами Са, кремнекислотой и другими соединениями. При этом для многих из этих веществ характерны и соосаждение и адсорбция.

В засушливых районах в верхней части зоны гипергенеза большое значение имеют процессы испарения грунтовых вод. При этом осаждаются силикаты, сульфокарбонаты и другие соли уранила. Осаждение урана из природных вод при их дегазации может происходить, по-видимому, при удалении CO_2 вследствие нарушения карбонатного равновесия.

Осаждение урана фосфатами обусловлено образованием труднорастворимых урано-фосфорных соединений и явлением адсорбции. При этом способность фосфатов к связыванию урана уменьшается в присутствии карбоната кальция [253].

В процессе осаждения урана весьма важную роль играет изменение реакции воды. Как известно, устойчивость гидроокислов, комплексных сульфатных соединений урана в водных растворах контролируется значением pH. Одновременно с ураном могут осаждаться гидроокиси и других металлов, а также карбонаты, фосфаты, силикаты, органические и другие соединения, устойчивость которых в растворе также контролируется значениями pH.

Породы нижних частей зоны гипергенеза, не затронутые выветриванием и окислением, содержат много веществ в восстановленном состоянии и при взаимодействии с водами создают буферную систему, обу-

словливающую низкое значение Eh в водах. При переходе из окислительной обстановки в восстановительную некоторые элементы, содержащиеся в водах, в том числе и уран, могут осаждаться.

Таким образом, граница между гипергенно измененными и неизменными породами часто является геохимическим барьером на пути миграции многих элементов.

Глава 7. УРАН В ЛАНДШАФТАХ И ГЛУБИННЫХ ПРОЦЕССАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Зоны окисления и цементации урановых месторождений (общие особенности)

Решающее влияние на геохимические особенности зон окисления урановых месторождений оказывают щелочно-кислотные условия, которые в свою очередь зависят от состава первичных руд и вмещающих пород, климата и других причин.

Четко выделяются три основных типа геохимических процессов в зонах окисления урановых месторождений: 1) сернокислый с $pH < 4$; 2) слабокислый, обусловленный угольной и органическими кислотами, с $pH = 4 \div 6,5$; 3) нейтральный и щелочной с $pH > 6,5$.

Сернокислый процесс развивается в породах, обогащенных дисульфидами, окисление которых дает свободную серную кислоту. В этих условиях окисление настурана сопровождается переходом шестивалентного урана в раствор с образованием растворимого сульфата уранила. По мере повышения pH среды уран из вод осаждается, причем сначала уранил связывается с ионами Cu^{2+} , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} , образуя торбернит и цейнерит, которые при дальнейшем повышении pH вод сменяются отенимом и ураноспинитом. Фосфаты и арсенаты уранила обычно образуются из вод, имеющих $pH = 3,5$; осаждение этих минералов может начаться в еще более кислых средах, с $pH = 1,5 \div 2,3$ [253].

Слабокислый процесс возникает при окислении урановых руд, не содержащих дисульфидов в условиях влажного климата, когда продукты разложения органических остатков поставляют в природные воды органические кислоты и CO_2 . Этот процесс возможен

только при отсутствии карбонатов, и его наиболее яркое проявление следует ожидать во влажном и теплом климате.

Нейтральный и щелочной процессы особенно характерны для аридных районов — степей, пустынь, саванн и т. д. На собственно урановых месторождениях процессы окисления с самого начала могут протекать в щелочной среде, которая сохраняется в течение последующих стадий формирования зоны окисления. На сульфидно-урановых месторождениях, особенно богатых дисульфидами, начальные стадии формирования зоны окисления будут кислыми и очень кислыми, но в дальнейшем, по мере полного окисления сульфидов, среда станет нейтральной, а затем и щелочной. Наконец, нейтральные и слабощелочные среды возможны и во влажном климате при наличии в рудах большого количества карбонатов, при карбонатности вмещающих пород.

В нейтральных и щелочных водах при окислении настурана образуются смеси гидроокислов и силикатов уранила — так называемые гуммиты. Подвижность урана в этом случае невелика, и окисленные минералы часто представляют собой псевдоморфозы по настурану. Низкая растворимость PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} в нейтральных средах определяет отсутствие фосфатов и арсенов уранила.

Формирование зоны окисления урановых месторождений представляет собой длительный процесс, иногда растягивающийся на многие геологические периоды — десятки и сотни миллионов лет. За это время происходит не только естественное развитие зон окисления, включающее в себя ряд стадий, но местами также эрозия верхней части зоны окисления и наложение молодых процессов на нижние горизонты древней зоны окисления. Возможны также явления захоронения зон окисления, их последующее «откапывание», наложение на зону окисления эпигенетических процессов, связанных с боковым движением подземных вод и аккумуляцией из них некоторых соединений. Наконец, возможно развитие восстановительных процессов в захороненной зоне окисления и ее последующее повторное окисление. Все это показывает, насколько сложны процессы формирования зоны окисления и как важен для их расшифровки историко-геохимический анализ с привлече-

нием данных палеоклиматологии, истории развития рельефа и структур, палеогидрогеологии, неотектоники.

Изучение зоны окисления имеет большое значение для оценки месторождений по выходам. Сложность и многоэтапность процессов в значительной степени затрудняют решение этих задач. Известны примеры, когда над богатыми рудами образуются бедные зоны окисления, и наоборот. Поэтому правильная оценка перспектив урановых месторождений на основе изучения окисленных выходов должна быть основана на детальном изучении минералогии окисленных руд, анализе истории геологического и ландшафтно-геохимического развития региона.

Л. Н. Белова выделяет три основные стадии развития зоны окисления гидротермальных урановых месторождений. В первую стадию гипогенные урановые минералы окисляются в нейтральных или щелочных условиях с образованием разнообразных гидроокислов урана. Позднее к ним добавляются силикаты урана. Сульфиды в эту стадию еще не изменяются. Во вторую стадию окисляются сульфиды и продолжается окисление урановых минералов. В кислой среде могут мигрировать AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} ; появляются урановые слюдки. При преобладании дисульфидов среда может быть столь кислой, что слюдки станут растворяться и уран будет концентрироваться только в лимонитах и других адсорбентах. Если сульфидов не очень много, то зона окисления может достигнуть третьей стадии, когда уменьшение кислотности приведет к замещению слюдок гидроокислами и силикатами уранила [28].

Анализ стадийности процессов окисления и учет вещественного состава первичных руд позволил Л. Н. Беловой выделить основные типы зоны окисления гидротермальных урановых месторождений [28]. Эти построения в основном отражают условия засушливого климата, так как первая стадия нейтрального или щелочного окисления невозможна во влажном климате на бескарбонатных породах, где миграция осуществляется в кислой среде. Третья стадия также отмечена нейтральными или слабощелочными условиями, т. е. опять возможна только в аридном климате или при резком преобладании карбонатов. Поэтому для условий влажных тропиков и для таежной зоны, тундры указанные схемы применимы лишь частично.

В результате постепенного распространения окисления сверху вниз (изменения химического состава растворов по вертикали) зона окисления расчленяется на ряд горизонтов — подзона, отличающихся минеральным составом и химизмом. Обычно наиболее сильно измененные зоны залегают близко к поверхности; с глубиной же степень окисления и изменения падает. Постепенно зона полного окисления сменяется зоной неполного окисления, где настуран заменяется окислами U^{4+} и U^{6+} . В этой зоне могут протекать и восстановительные процессы. Так, на одном из гидротермальных урановых месторождений с поверхности расположен горизонт с силикатами урана (уранофан), в котором встречается также урансодержащий гяллит. Местами в этом горизонте развиты только урансодержащие лимониты (последние встречаются и в нижележащих горизонтах). Ниже залегает горизонт с урановыми слюдками, преимущественно фосфорно-кальциевыми. Если первичные руды содержат медь и мышьяк, в этом горизонте образуются также медные мышьяковые слюдки. В этом случае фосфорно-кальциевые слюдки залегают в верхней части горизонта, а медные и мышьяковые — в нижней. Еще ниже залегает не содержащий минералов урана горизонт, который сменяется горизонтом остаточных урановых черней. Залегающая глубже зона цементации отмечена развитием регенерированных урановых черней [63].

На сульфидно-урановых месторождениях зона сезонного колебания уровня грунтовых вод местами сильно обедняется ураном, количество которого понижается по сравнению с выше- и нижележащими горизонтами («подзона выщелачивания»). В этой зоне периодически сменяются окислительные и восстановительные условия, что и определяет неустойчивость как шестивалентного, так и четырехвалентного урана [55].

Глубина проникновения процессов окисления зависит от многих причин, в том числе от климата, рельефа, степени трещиноватости пород, состава рудных тел и других факторов. При благоприятных условиях она может достигать сотен и даже тысяч метров.

Важными факторами в формировании зон окисления урановых месторождений являются строение рудных тел и вещественный состав руд и боковых пород. Присутствие сульфидов в значительной степени уско-

ряет процессы окисления урановых минералов, а карбонаты, растворяясь под влиянием углекислоты, открывают доступ окисляющим агентам к рудным телам. Рыхлые, трещиноватые руды окисляются легче, чем руды с плотной массивной текстурой, поэтому черные руды окисляются быстрее, чем смолковые.

Среди урановых месторождений в массивах кристаллических пород, находящихся в одинаковых климатических условиях, можно наблюдать резкие различия в особенностях формирования зон окисления. Так, например, на одном из изучавшихся нами месторождений зона окисления хорошо проработана до глубины 100 м, а по отдельным разломам проникает до 200 м; на другом она ограничивается 20—30 м и представлена смешанными, не полностью окисленными рудами. Это объясняется различным характером водоносности пород. В первом случае вмещающими породами являются гранодиориты, разбитые системой послерудных разрывных нарушений альпийского возраста. В геоморфологическом отношении месторождение находится на склоне хорошо дренируемого массива, что обуславливает наличие интенсивного бокового стока подземных вод. Присутствие в урановых рудах сульфидов создает в водах активную химическую среду, способствующую растворению урана. В результате совокупного действия всех факторов месторождение подвергается интенсивному разрушению. При содержании в воде $4 \cdot 10^{-4}$ г/л урана вынос урана водами при режиме искусственного осушения рудника составил 1135 кг в год, а в пересчете на динамические ресурсы при естественном режиме бокового стока подземных вод — около 500 кг в год. В этих условиях формируется зона окисления, обедненная ураном, вокруг месторождения по выходам вод обнаруживается широкий ореол рассеяния урана и сопутствующих ему элементов.

На втором месторождении вмещающими породами является блок эффузивных пород, ограниченный нарушениями типа надвигов, являющимися водонепроницаемыми экранами на пути движения вод. Обводненность месторождения ничтожная, бокового стока нет.

Особенности окислительных процессов на урановых месторождениях в зависимости от характера водоносности пород можно схематично объединить в следующие типы:

1. Вмещающие породы более или менее равномерно обводнены, вода имеет относительно легкий и одинаковый доступ ко всем участкам месторождения. Окисление происходит равномерно, в результате чего формируется четко ограниченная зона окисления с примерно одинаковой степенью измененности пород. Такие условия характерны для пластов песчаных и обломочных пород, где циркулируют поровые воды. Особенно хорошо зона окисления очерчивается, если породы обогащены пиритом.

2. Вмещающие породы неравномерно трещиноватые, малообводненные, слабо дренируются гидрографической сетью. В этом случае четко выраженной зоны окисления нет. Вблизи поверхности руды смешанные, степень окисленности неодинакова, наряду с полностью окисленными минералами можно встретить черни и настуран.

3. Вмещающие породы неравномерно обводнены, сильно трещиноватые, разбиты крупными региональными трещинами или подвержены процессам карстообразования. В этих условиях окисление проникает по отдельным трещинным зонам на значительную глубину, и при наличии бокового стока подземных вод может происходить разубоживание месторождения. Наряду с хорошо проработанными окисленными зонами в верхних частях месторождения могут встречаться участки в монолитных породах, слабо затронутые процессами окисления.

Степень проработанности зоны окисления в значительной мере зависит также от скорости эрозийных процессов. Возможны случаи, когда зона окисления не успевает образоваться, так как эрозия идет быстрее окисления. При этом образующиеся продукты окисления и выветривания быстро сносятся, и на поверхности непрерывно обнажаются не затронутые окислением породы и руды. Это можно наблюдать на некоторых месторождениях в горных районах с сильно расчлененным молодым рельефом.

Смена окислительных условий восстановительными в подземных водах происходит на границе зон активного и замедленного водообмена, что находит свое отражение в газовом составе воды и содержании в ней урана. Если в окислительных условиях зоны активной циркуляции вод содержание урана может достигать до

нескольких миллиграммов в литре (вблизи руд), то с исчезновением из вод кислорода и установлением условий затрудненной циркуляции содержание урана в водах даже вблизи рудных зон не превышает $n \cdot 10^{-6}$ г/л.

На урановых месторождениях, как и на сульфидных, смена окислительной обстановки восстановительной сопровождается образованием зоны вторичного обогащения — цементации. В породах происходит перераспределение урана — вынос из зоны окисления, переотложение и концентрация в восстановительных условиях. В зависимости от геохимических условий для зоны цементации гидротермальных урановых месторождений характерны янтинит, лермонтовит, коффинит, остаточные и регенерированные урановые черни, гидронастуран, урано-молибденовые черни [U (IV) + U (VI)], лимонит, урансодержащий халькозин, урансодержащий псиломелан, и другие минералы, содержащие двуокись урана. Процессы перераспределения урана в верхней части подзоны катагенеза особенно активно протекают при наличии в рудной массе и вмещающих породах сульфидов. Более подробно физико-химическая сущность процесса вторичного обогащения рассмотрена в гл. 6. С точки зрения гидрогеологических условий богатые зоны цементации образуются там, где имеется незначительный боковой сток подземных вод, а следовательно, и ограниченный вынос и рассеивание урана за пределами месторождения.

Ореолы и потоки рассеяния урановых месторождений

Чисто механические ореолы не играют существенной роли при разрушении урановых месторождений. Обломки рудного материала в делювии и аллювии, как правило, неустойчивы и быстро подвергаются химическому выветриванию. Однако на первых этапах образования механического ореола при благоприятных климатических и геохимических условиях уран может некоторое время оставаться в виде обломков настурана, уранинита и в аксессуарных минералах. При усиленной денудации, когда эрозия значительно опережает химическое выветривание, происходит ускоренное накопление обломочного материала в пониженных участках рельефа. В этих условиях механический мате-

риал, содержащий обломки первичных минералов урана, может быть быстро перекрыт толщей последующих отложений и сохраниться в течение длительного времени.

Значительно шире распространены смешанные и чисто солевые ореолы рассеяния урана. При их изучении большое значение приобретает геохимический подход — с учетом той физико-химической среды, в которой сформировался ореол. При этом следует учитывать типы геохимических обстановок, которые были рассмотрены в гл. 4. С этих позиций можно говорить об ореолах, сформировавшихся в сернокислых условиях, кислых, глеевых, содовых, соленосных и т. д. Теоретической основой их изучения служит геохимия ландшафта и эпигенетических процессов зоны гипергенеза [156, 157].

Формирование вторичных ореолов во многих рудных районах началось сотни миллионов лет назад. За прошедшее время неоднократно менялись климатические условия, выщелачивались и концентрировались индикаторные элементы. В древних корах выветривания и других зонах выщелачивания контрастность ореолов уменьшалась, а на геохимических барьерах увеличивалась. Вне месторождений и рудопроявлений на геохимических барьерах возникали безрудные аномалии. Поэтому оценка геохимических аномалий должна быть основана не только на анализе современных ландшафтных условий, но и на понимании истории их развития, на выяснении истории формирования ореолов. Историзм — важнейший принцип ландшафтно-геохимических работ, направленных на повышение эффективности геохимических поисков.

Размеры вторичных механических ореолов в 3—10 раз превышают размеры рудных выходов [8]. Содержание урана во вторичных ореолах рассеяния всех типов (механических и солевых) обычно составляет 0,001—0,0n% (в торфяниках на порядок выше — 0,0n—0,n%). Длина потоков рассеяния в гидросети колеблется от сотен до тысяч метров, они беднее ураном, причем механические потоки содержат в среднем $5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ % урана, а солевые до 0,0n%.

В механических потоках уран более или менее равномерно распределен по фракциям аллювия (для него характерно равновесие с радием; количество подвиж-

ного урана, переходящего в содовую вытяжку, не превышает 60—70%). Для солевых потоков характерны резкое преобладание урана в тонкодисперсной фракции, почти полный переход его в содовую вытяжку, нарушение радиоактивного равновесия с избытком урана, аккумуляция урана в прослоях торфа, оглеенных горизонтах. Следует отметить, что эти выводы были сделаны при изучении гумидных ландшафтов, где наиболее эффективна уранометрия гидросети.

Большое практическое значение имеет отбраковка рудных потоков от безрудных. Авторы работы [8] отмечают, что в рудных механических потоках встречаются обломки руд, урановые минералы, характерные парагенные ассоциации элементов определенного генетического типа урановых месторождений, локальность аномалий. У безрудных механических потоков отмечаются значительная длина и низкая контрастность аномалий (обычно около $1 \cdot 10^{-3}\%$), присутствие акцессорных минералов вмещающих пород, отсутствие подвижного урана (менее 10% в содовой вытяжке), парагенная ассоциация с Zr, Y и другими элементами акцессорных минералов и т. д.

Рудные солевые потоки рассеяния отмечены локальностью, связью с перспективными структурами, характерной парагенной ассоциацией элементов, гидрохимическими ореолами U, Rn, Ra и элементов-спутников и другими признаками.

При детальном поиске большое значение приобретает понятие о критической мощности рыхлого покрова, предложенное В. И. Красниковым и Ю. В. Шарковым [106, 246]. Это та максимальная мощность рыхлых отложений, при которой литохимические ореолы проявляются на поверхности (открытые ореолы) и могут быть обнаружены современными поисковыми методами. Критическая мощность зависит от ландшафтно-геохимических условий и обычно равна нескольким метрам: в горной тайге она обычна равна 1,5—2,0 м, но на карбонатных породах в южной горной тайге для радиометрических поисков критическая мощность сокращается до 0,5 м, а для уранометрии возрастает до 3 м [59].

Большое значение в теории поисков имеет также понятие о представительном горизонте [78], т. е. о наиболее близком к земной поверхности горизонте макси-

мального площадного развития вторичных ореолов рассеяния. Ю. В. Шарков различает также «достаточный поисковый уровень» — уровень, которого достаточно достигнуть для уверенного выявления ореолов рассеяния современными методами.

Геохимия ландшафта и районирование территории по условиям поисков урановых месторождений

В связи с тем что методика поисков урановых месторождений в различных природных условиях неодинакова, большое практическое значение приобретает районирование территории по условиям ведения поисков [71, 75, 80, 248]. Обычно различают мелкомасштабные, среднемасштабные (региональные) и крупномасштабные карты районирования. В. И. Красников предложил расчленять территорию по трудности ведения поисковых работ на четыре категории — от площадей первой категории, где мощность рыхлого покрова меньше критической и ореолы выходят на поверхность, до площадей четвертой категории, перекрытых мощным рыхлым покровом (десятки и сотни метров) [106, 107].

С точки зрения автора настоящей главы, на этапе геохимических поисков урановых месторождений необходимо составление карты геохимических ландшафтов в масштабе 1:100 000—1:50 000, на основе которой составляется карта районирования по условиям поисков. Наиболее детально такое районирование разработано для горно-таежных районов [59, 246].

Главная трудность при геохимических поисках урановых месторождений, как и при поисках других рудных месторождений, состоит в интерпретации аномалий, т. е. в отбраковке безрудных аномалий от рудных, в оценке рудных аномалий. Поэтому главная задача детальных геохимических работ состоит в оценке выявленных аномальных полей. В пределах каждого аномального поля необходимо выделить рудные аномалии, отделив их от безрудных — ландшафтных, породных и техногенных. Оценка рудных аномалий производится с учетом геохимии ландшафта и обычных геолого-геохимических критериев. Значение геохимии ландшафта состоит в возможности восстановления истории развития аномалии, в частности, выявления тех геохимиче-

ских барьеров, которые усиливали аномалию, и тех процессов выщелачивания, которые ее ослабляли. Особенно важно учитывать выщелачивание, так как эти процессы ослабили многие аномалии. Такие ослабленные неконтрастные аномалии могут соответствовать богатому промышленному оруденению. Для оценки аномалий целесообразно составлять детальные (1:10 000—1:5000) карты элементарных ландшафтов и на их основе составлять специальную карту оценки аномалий в том же масштабе. На последней должны быть показаны наиболее перспективные аномалии, подлежащие проверке буровыми и горными работами.

Водные ореолы рассеяния

Основными факторами, определяющими контрастность, размеры и прочие особенности водных ореолов рассеяния, являются: 1) характер рудных тел (минералогический состав, форма, размеры); 2) характер водопроницаемости пород и интенсивность водообмена; 3) климатические особенности района; 4) химический состав вод и геохимические условия их циркуляции.

Коэффициент контрастности ореолов рассеяния, определяющийся отношением максимального содержания элементов в ореоле к фону, зависит главным образом от вещественного состава руд и геохимической обстановки. Так, для ореолов рассеяния урана в условиях интенсивного окисления сульфидов и органических веществ коэффициент контрастности достигает 500 и более [115]. Контрастность ореолов рассеяния урана в подземных водах уменьшается при изменении окислительной обстановки на восстановительную. В восстановительных условиях ореолы рассеяния урана практически не образуются.

Протяженность ореолов рассеяния урана в подземных водах зависит от интенсивности водообмена и геохимической обстановки. Наибольшие размеры ореолов характерны для зон активного водообмена горноскладчатых областей; здесь уран в количестве $n \cdot 10^{-4}$ г/л иногда мигрирует на расстояния до 600—800 м. В равнинных областях водные ореолы с содержанием урана $n \cdot 10^{-4}$ г/л прослеживаются только на 20—50 м. Сравнительная характеристика размеров и контрастности ореолов рассеяния некоторых рудопро-

Таблица 11

Примеры ореолов рассеяния урана в водах [115]

Тип рудопроявления	Тип урановой минерализации	Геохимическая обстановка	Аномальное содержание в водах, $г/л$	Контрастность аномалий (K_a)	Размеры гидрохимических ореолов (в числителе—длина, в знаменателе—ширина), м
Гидротермальный	Собственно урановый	Окислительная	$n \cdot 10^{-4}$	10—40	Точечные ореолы в пределах рудной залежи
			$n \cdot 10^{-5}$	2—10	500/200
Гидротермальный (в условиях мощной тектонической зоны)			$n \cdot 10^{-4}$	10—60	680/250
			$n \cdot 10^{-5}$	2—10	1800/300
Осадочно-метаморфогенный	Урано-фосфорный	Окислительная	$n \cdot 10^{-4}$	10	300/180
			$n \cdot 10^{-5}$	3—10	500/300
		Окислительно-восстановительная	$n \cdot 10^{-4}$	65	Точечные ореолы в пределах рудной залежи
			$n \cdot 10^{-5}$	10—25	300/150
			$n \cdot 10^{-5}$	3—10	400/250

Тип рудопроявления	Тип урановой минерализации	Геохимическая обстановка	Аномальное содержание в водах, e/d	Контрастность аномалий (K_a)	Размеры гидрокхимических ореолов (в числителе—длина, в знаменателе—ширина), м
Осадочно-метаморфогенный	Урано-фосфорный	Восстановительная	$n \cdot 10^{-5}$ $n \cdot 10^{-6}$	5—10 2—5	Точечные ореолы в пределах рудной залежи 300/110
Осадочно-метаморфогенный	Железо-урановый	Окислительная	$n \cdot 10^{-4}$	30—40	300/90
			$n \cdot 10^{-5}$ $n \cdot 10^{-6}$	15 2—10	650/200 750/250
Инфильтрационный	Собственно урановый	Окислительно-восстановительная	$n \cdot 10^{-4}$	От 50 до 60—100	80/30
		Восстановительная	$n \cdot 10^{-5}$	2—50	150/90
			$n \cdot 10^{-6}$	2—5	Точечные ореолы в пределах рудной залежи
Инфильтрационный	Собственно урановый	Окислительно-восстановительная	$n \cdot 10^{-3}$	20—200	То же
			$n \cdot 10^{-4}$ $n \cdot 10^{-4}$	2—20	Ширина 100—150
		Восстановительная	$n \cdot 10^{-5}$ $n \cdot 10^{-6}$	3—10	Точечные ореолы в пределах рудной залежи

явлений в различных природных условиях дана в табл. 11.

Повышенные концентрации урана в подземных водах часто являются показателем уранового оруденения, однако поиски урановых руд по содержанию урана в водах затрудняются некоторыми обстоятельствами. К ним относятся: а) образование аномалий в водах вне связи с рудами (ложные аномалии), обусловленное миграционными свойствами урана; б) перенос урана в повышенных концентрациях вследствие большой его подвижности в окислительных условиях водами на большие расстояния от рудного тела; в) затрудненная миграция урана в водах в восстановительных условиях. Поэтому для установления связи аномальных вод с рудой необходимо учитывать геолого-структурные и гидрогеологические условия, химический и газовый состав вод, геохимический характер среды, содержание в водах других радиоактивных и сопутствующих рудных элементов.

Проведение гидрогеохимических поисков урановых руд эффективно не повсеместно, а лишь на площадях, где геолого-структурные, геоморфологические и гидрогеологические условия благоприятны для вывода водных ореолов рассеяния на дневную поверхность. К таким площадям относятся в первую очередь горные районы и поднятые расчлененные нагорья всех климатических зон, исключая высокогорные районы выше линии снегов и ледников и площади распространения многолетней мерзлоты. Благоприятны по природным условиям также денудационные равнины, плато, плоскогорья со значительным количеством выходов подземных вод на поверхность и близким залеганием (до 10 м) грунтовых вод от поверхности. Неблагоприятными для гидрогеохимических поисков являются закрытые площади платформ, межгорные и предгорные впадины и прогибы в пределах складчатых областей, перекрытые четвертичными отложениями значительной мощности.

Уран во влажных тропиках

Уже на первых стадиях выветривания, еще до полного разрушения первичных силикатов и глинообразования, уран во влажных тропиках энергично выщелачи-

вается из почв и коры выветривания кислыми водами, вероятно, в форме UO_2OH^+ , а возможно и в виде комплексов с органическими кислотами и в коллоидной форме. В результате почва и кора выветривания сильно обедняются ураном. Второй этап выщелачивания связан с разложением гидрослюд: на границе каолинитовой и гидрослюдистой зон возможна сорбция урана. Это приводит к незначительной концентрации урана.

Зона окисления урановых месторождений в условиях влажного и жаркого климата имеет большую мощность; уран из нее часто выщелочен, что создает значительные трудности при поисках. Особенно сильно бывают выщелочены приповерхностные горизонты, тогда как на глубине нескольких метров окисленные урановые минералы сохраняются (в связи с глинистым составом продуктов выветривания, затрудняющим выщелачивание, и другими причинами).

Если выветриванию подвергаются породы, обогащенные устойчивыми минералами, содержащими повышенное количество урана (ильменит, танталит, колумбит, циркон и др.), то в образующемся элювии уран накапливается вместе с малоподвижными элементами — Fe, Al, Nb, Ta, TR и др. Подобное накопление урана имеет место в коре выветривания пород архейского щита Индии.

В связи с огромным количеством осадков и выщелоченностью почв и коры выветривания поверхностные и грунтовые воды влажных тропиков чрезвычайно слабо минерализованы: сумма минеральных веществ в них обычно менее 100 мг/л. Условия для миграции урана в таких водах благоприятные (слабокислая реакция), но содержание его по понятным причинам невысокое и, как правило, не превышает $n \cdot 10^{-7}$ г/л. Такие количества были обнаружены в реках и озерах Нингё — Тогё (влажные субтропики Японии [145]) и в Габоне. Местами содержание урана падало даже до $n \cdot 10^{-8}$ г/л.

Нижние горизонты коры выветривания влажных тропиков местами отмечены развитием глеевой среды. Еще более характерна она для континентальных отложений депрессий рельефа, где глеевые грунтовые воды залегают близко от поверхности. Они обогащены железом и марганцем, в них может мигрировать и уран. В местах выхода таких вод на поверхность или их встречи с кислородными водами возникает кислородный геохимиче-

ский барьер, на котором осаждаются гидроокислы железа в виде бурых железняков, слоев железистых конкреций, песчаников с железистым цементом и т. д. Содержание Fe_2O_3 в них может составлять 50% и более. Так образуются ожелезненные породы в аллювиальных отложениях, на террасах рек и озер, в местах выхода грунтовых вод на поверхность. Эти образования именуются железистыми панцирями (кирасой), плитами, латеритом грунтовых вод и т. п. На участках урановых месторождений и рудопроявлений они значительно обогащены ураном вследствие его адсорбции гидроокислами железа. Подобные ураноносные латериты распространены в Северной Австралии; они фиксируются при аэропоисках.

Не исключено, что обогащение ураном латеритов грунтовых вод может происходить и в безрудных районах за счет пород, обогащенных этим элементом (гранитоидов, углеродистых сланцев и др.).

В болотах влажных тропиков аккумулируется органическое вещество, обуславливающее развитие восстановительной среды. В условиях слабовосстановительной среды уран находится в водах в форме $U(VI)$ и мигрирует с гумусовыми кислотами, но при этом возможно и накопление урана в результате адсорбции его гумусом и торфом. Осадителем урана в болотных и аллювиальных отложениях влажных тропиков может служить также фосфор. Но в тропических болотах могут возникать и резковосстановительные условия, при которых $U(VI)$ восстанавливается до $U(IV)$ с образованием нерастворимых соединений.

Концентрация урана в болотах влажных тропиков, вероятно, была распространена и в геологическом прошлом. С этими процессами могло быть связано обогащение ураном угленосных пород. Однако содержание урана в обычных водах влажных тропиков настолько мало, что большая часть углей не обогащена им. Обогащение торфов ураном, вероятно, было возможно только в районах урановых месторождений, гранитоидов, углеродисто-кремнистых сланцев и других пород с повышенным содержанием урана. Уран осаждался на геохимическом барьере — участках торфяников, прилегающих к коренному берегу болота, в то время как в центральных частях болот уран мог и не накапливаться в связи с его осаждением в краевой зоне. Вместе с ура-

ном в углях в некоторых случаях накапливались германий, галлий, молибден, свинец, ванадий, бериллий и другие элементы.

Уран в древней коре выветривания

Древние коры лишь аналогичны современным кислым выщелоченным корам влажных тропиков, но не тождественны им [163]. Это связано с тем, что в прошлые геологические эпохи условия корообразования существенно отличались от современных. Так, в протерозое не было высшей растительности, а в палеозое и мезозое леса сильно отличались от современных тропических лесов. Иным, возможно, был и состав атмосферы, для которого в отдельные периоды, вероятно, было характерно высокое содержание CO_2 (особенно в протерозое, не исключено также в T_3 — J_1). Окислительно-восстановительные условия в прошлые эпохи также могли отличаться от современных, в частности, существованием эпох глеевого выветривания (T_3 — J_1 ?). Мощности древних кор выветривания местами значительно превышают мощность современного тропического элювия. На участках древних кор выветривания наблюдается резкое ослабление ореолов урановых месторождений. Интерпретация радиоактивных аномалий в древних корях выветривания является весьма сложной задачей.

Трудами В. А. Боброва, Ю. В. Ваньшина, В. И. Васильевой, Ю. Г. Герасимова, А. М. Гофмана, В. В. Гудшикова, А. Н. Еремеева, Ф. П. Кренделева, В. Е. Кудрявцева, А. С. Миляева и других изучено распределение урана в древних корях выветривания [29, 34—36, 52, 62, 78, 108, 112, 142]. Установлено, что из верхних каолинизированных горизонтов коры уран энергично выщелачивается. Вынос урана происходит и из самых нижних горизонтов, где создается 2-й фронт выщелачивания [108]. Это зона развития щелочных или слабощелочных растворов, легко извлекающих уран из трещиноватых пород.

Так, по Г. Г. Шалминой [245], в древних корях выветривания щелочных гранитов Южного Урала (каолиновые коры) и щелочных трахитов Сибири (гидрослюдистые коры) внешне неизмененные изверженные породы, подвергшиеся только начальным стадиям древнего выветривания, содержат на 20—40% меньше урана, чем

исходные породы. Мощность этих зон достигает нескольких десятков метров.

А. С. Миляев и А. Н. Фокин [142] установили, что в изученном ими районе, где развита древняя кора выветривания, верхняя каолиновая зона коры «почти стерильна», т. е. из нее выщелочены многие рудные элементы, в том числе и уран. Металлы задерживались в средних горизонтах коры, сорбируясь гидрослюдами и гидроокислами железа. Так, если среднее содержание урана в эффузивно-осадочных породах палеозоя и докембрия по данным 540 определений колебалось в пределах $(1,8 \div 3) \cdot 10^{-3}\%$ при среднеквадратическом отклонении $\sigma = (1,6 \div 6) \cdot 10^{-4}$, то в пестроцветной глинистой коре выветривания оно составляло лишь $7 \cdot 10^{-4}\%$ при $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4}$ (по 576 пробам). Таким образом, кислое выщелачивание в этом случае привело не только к выносу урана, но и к сильной нивелировке его содержания в корах, образовавшихся на разных породах (малая величина σ).

Согласно данным В. И. Васильевой [36], за счет перераспределения урана при формировании древней коры выветривания мог возникать «собственно коровый тип» уранометрических аномалий. В триас-юрских площадных корах выветривания изученного ею района аномальное содержание урана $[(1,1 \div 3,5) \cdot 10^{-3}\%]$ более чем на порядок превышает его содержание в большинстве горизонтов коры выветривания. Аномалии приурочены к гидрослюдистому горизонту и формировались, вероятно, на сорбционном барьере в процессе выщелачивания урана из вышележащего каолинового горизонта. Характерно, что аномалии приурочены к средней части коры выветривания и не встречаются ни в вышележащих, ни в нижележащих горизонтах. Большая часть урана в аномалиях (63—88%) находится в подвижной форме. Вместе с ураном на сорбционном барьере накапливались Cu, Pb, Zn, Mo, V и другие элементы, содержание которых в аномалиях на порядок превышает «фон». Данный тип аномалий широко распространен в районе исследований (30% общего числа аномалий), он характерен для древних кор выветривания гранитоидов, гнейсов и сланцев.

Ю. В. Ваньшин и В. В. Тудошников [35] обращают внимание на роль эпигенетических процессов в перераспределении урана в древней коре выветривания. Так, на

Южном Урале нижнемезозойские коры выветривания подверглись процессам кислого оглеения в позднем олигоцене. В результате из них были выщелочены и уран, и железо.

А. Н. Еремеев [78] считает, что при геохимических поисках в районах развития древних кор выветривания представительными горизонтами опробования служат средние горизонты — пестроцветно-глинистые, где вторичные ореолы достигают значительных размеров (из верхнего каолинового горизонта уран сильно выщелочен, в нижнем щебнистом ореол имеет меньшие размеры, его опробование удорожает поиски).

Весьма сложны, разнообразны и наименее изучены профили выветривания на осадочных и эффузивно-осадочных породах. Геохимические условия корообразования на этих породах в значительной степени зависят от содержания в них органического вещества и пирита. В зависимости от количества этих веществ и соотношения с карбонатами процесс корообразования может протекать в кислой, нейтральной или слабощелочной среде. При кислотном характере среды преимущественное развитие получают каолинитовая и гидрослюдистая зоны. В этих условиях ниже зоны гидроокислов часто развиваются процессы обеления, вынос железа и органического вещества, интенсивная каолинизация (глеевая). Наряду с выносом железа может происходить новообразование редких вкрапленников пирита за счет сероводорода, выделяющегося при анаэробном окислении органического вещества. Уран в этих условиях становится подвижным и интенсивно выносится вместе с железом, но некоторая часть его может фиксироваться в породе.

В нейтральных и слабощелочных условиях преобладает развитие монтмориллонитовой зоны с накоплением окислов железа, титана и марганца в верхней зоне. На известняках развиваются остаточные продукты выщелачивания весьма разнообразного состава, а в ряде случаев, в условиях слабого бокового стока и щелочного состава вод, образуются зоны окремнения известняков.

Н. А. Глаголев [58] описал инфильтрационную U—P-минерализацию в древней коре выветривания известняков, образовавшуюся в результате перераспределения и обогащения первичной сингенетичной урановой минерализации в кластических породах. U—P-минерализация заполняет линейные карстовые полости, располо-

женные вблизи полей развития терригенных пород, содержащих прослой гравелитов с апатитовой минерализацией.

Геохимические условия преобразования древних кор выветривания, перекрытых более молодыми осадочными образованиями, обнаруживают тесную зависимость от ландшафтно-геохимических условий формирования перекрывающих осадков. Особенно характерны в этом отношении профили выветривания в корах, перекрытых осадками болот или лугово-черноземными почвами. Под болотами, независимо от первоначального состава пород, в конечном результате образуются однотипные профили: глины каолинитового состава, иногда свободные гидраты глинозема, сульфаты железа, алюминия, а наряду с этим в связи с развитием процессов восстановления — сидерит, сульфиды Fe, Cu и других металлов, фосфаты, минералы, содержащие Fe^{2+} . Изменения пород имеют в общих чертах характер кислого оглеения в связи с воздействием органических кислот, проникающих сверху.

Развитие восстановительных условий в профиле выветривания приводит к вторичной минерализации и, как следствие, к перераспределению ряда элементов.

Н. А. Лисицина и И. Ю. Лубченко [127] приводят интересные данные о распределении различных элементов в перекрытых корах, широко распространенных в Тургайском прогибе, Казахском нагорье, Украинском кристаллическом щите и других районах. Появление вторичной минерализации (главным образом сидерита и пирита) связано с влиянием грунтовых вод восстановительного характера.

Вторичные аккумуляции урана в низах древней коры выветривания иногда достигают размеров рудопроявлений. Не исключено, что при сочетании благоприятных условий: повышенного содержания урана в материнских породах, наличия мощных тектонических зон, интенсивного и длительного развития процессов вторичного сульфидного обогащения и других, такие концентрации могут достигнуть размеров месторождения.

Уран в таежных и тундровых ландшафтах

В геохимическом отношении наиболее изучены кислые ландшафты южной тайги и смешанных лесов. Эти ландшафты формируются на бескарбонатных силикат-

ных породах в условиях сравнительно хорошего дренажа, исключающего заболачивание автономных (элювиальных) ландшафтов.

Обстановка кислого выщелачивания благоприятна для миграции урана, который в кислой среде горизонтов A_1 и A_2 подзолистых почв находится в катионной форме (UO_2OH^+ ?) и может образовать комплексы с органическими кислотами. С другой стороны, в связи с малым значением A_x (см. гл. 3, стр. 31) уран, как правило, не концентрируется растительностью, и следовательно, не имеет тенденции к биогенному накоплению в гумусовом горизонте [42].

Среднее содержание урана в подзолистых почвах Белоруссии составляет $1,2 \cdot 10^{-5}\%$, что значительно ниже кларка литосферы и содержания урана в слабовыщелоченных почвах. Г. В. Гурский [64] изучал распределение урана по профилю дерново-подзолистых почв Белоруссии, сформировавшихся на различных горных породах. Эффект выщелачивания урана из верхних горизонтов, как правило, наблюдался, но были получены и противоположные результаты. О равномерном распределении урана по профилю дерново-подзолистых почв Среднего Поволжья пишет и Б. И. Вайсберг [33]. Эти данные нуждаются в объяснении.

Условия южной тайги и смешанных лесов благоприятны для выноса урана из гидрослюдистой коры выветривания, хотя воды здесь обычно не столь кислые, как в почве (нередко их $pH \approx 7$).

Склоновые отложения в южной тайге обычно более глинисты, чем элювий, и содержат меньше обломков пород. Как и кора выветривания, они не содержат карбонатов, характеризуются слабокислой или нейтральной реакцией, бурым цветом и гидрослюдистым составом. Следовательно, и кора выветривания и склоновые отложения относятся к одному кислому бескарбонатному геохимическому классу. Так как они прошли через цикл кислого выветривания, то содержание урана в них, естественно, невысокое. В ледниковых отложениях Белоруссии среднее содержание урана составляет $(1,02 \div 1,7) \cdot 10^{-4}\%$ при колебаниях $2,5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-4}\%$. В илах озер Северной Белоруссии в среднем содержится $1 \cdot 10^{-4}\%$ урана [64].

Значительное количество атмосферных осадков, выпадающих в тайге, и сильная промытость почв и коры

выветривания определяют низкую общую минерализацию грунтовых вод (местами менее 100 мг/л).

Реакция грунтовых вод нейтральная или слабокислая. Нередко грунтовые воды содержат органические соединения гумусового типа и минеральные коллоиды. Наличие органических веществ обуславливает местами отсутствие кислорода и глеевую среду в водах. В результате происходит восстановление соединений Fe^{3+} во вмещающих породах и переход его в раствор в форме иона Fe^{2+} . Железо может мигрировать и в трехвалентной форме, входя в состав органоминеральных соединений. Еще легче восстанавливается и переходит в раствор Mn. Эти воды благоприятны и для миграции большинства рудных элементов, содержание которых составляет $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-7}$ г/л (Cu, Ni, Co, Pb и т. д.). Легко мигрирует в них и уран преимущественно в катионной форме и в комплексных уранорганических соединениях. Содержание урана в таких водах составляет $n \cdot 10^{-7}$ г/л и лишь местами достигает $(1 \div 3) \cdot 10^{-6}$ г/л [75, 128].

В грунтовых водах Белорусского поозерья в среднем (7 проб) содержится $1,85 \cdot 10^{-6}$ г/л урана ($6,5 \cdot 10^{-7} - 4,8 \cdot 10^{-6}$ ‰), в водах зоны активного водообмена северо-востока Припятской впадины — $2,6 \cdot 10^{-7}$ г/л (среднее из 111 проб) [64].

В понижениях рельефа в тайге создаются условия для заболачивания, образования низинного торфяного болота. Слабокислые воды таких болот, по А. В. Коченову, содержат в основном уран в форме UO_2OH^+ , которая легко поглощается гумусом [104, 129].

Следует иметь в виду, что рН кислых таежных болот может быть значительно меньше 6, Eh также может сильно понижаться, о чем говорит, например, образование самородной меди в торфяниках Урала. Поэтому в кислых болотах существует глеевый барьер для урана, который может совмещаться с сорбционным барьером*.

В местах выхода глеевых вод на поверхность или контакта с кислородом в почве, на дне водоема, возникает кислородный барьер, на котором осаждаются гидроокислы железа в форме озерной и болотной руды, ортзандов, ортштейнов и т. д. Это все аналоги латери-

* На существование глеевого барьера в кислых таежных ландшафтах указывает также повышенное содержание урана в глеевых горизонтах дерново-подзолистых почв Белоруссии, сформировавшихся на озерно-ледниковых суглинках и супесях [64].

тов влажных тропиков. Роль кислородного барьера в концентрации урана изучена недостаточно и по данному вопросу имеются различные мнения: А. В. Коченов и С. Д. Расулова, например, отмечают, что гидроокислы железа в местах высачивания грунтовых вод, в реках и болотах часто обогащены ураном [105]. По их данным, при содержании урана в воде $5 \cdot 10^{-7}$ г/л болотные руды содержали $1 \cdot 10^{-4}\%$ этого металла, соответственно при $6,5 \cdot 10^{-6}$ г/л— $1,2 \cdot 10^{-3}\%$. А. Я. Крылов и М. М. Шац изучали миграцию урана в таежных ландшафтах Карелии и Ленинградской области [109]. Они установили, что грунтовые воды в исследуемом районе содержат около $3 \cdot 10^{-6}$ г/л урана. При выходе подземных вод на поверхность большая часть содержащегося в них урана захватывается гидроокислами железа и в меньшей степени гумусовыми веществами, поэтому воды рек в среднем содержат $5 \cdot 10^{-7}$ г/л урана. При впадении рек в озера также, вероятно, происходит осаждение части урана, так как воды рек, имеющих собственные водосборные бассейны, содержат почти в два раза больше урана, чем озерная вода ($5 \cdot 10^{-7}$ и $2,1 \cdot 10^{-7}$ г/л соответственно).

В кислых южнотаежных ландшафтах в зависимости от конкретных геологических условий могут встречаться различные формы зоны окисления урановых месторождений. В общем случае влажный климат благоприятствует глубокому промыванию окисляющих руд и выщелачиванию из них урана. При прочих благоприятных условиях (структура, минералогия и т. д.) возможно образование зоны окисления, почти полностью выщелоченной с поверхности и характеризующейся пониженной радиоактивностью даже по сравнению с вмещающими породами. Некоторое накопление урана происходит в результате его адсорбции в лимонитах «железной шляпы».

На участках развития ореолов рассеяния урановых месторождений содержание урана и радия в подзолистых почвах также понижено; мощность выщелоченного горизонта достигает примерно 0,5 м. Поэтому в таких районах пешеходная гамма-съемка, гамма-автопрофилирование и особенно гамма-аэросъемка малоэффективны [66]. Однако и в этих ландшафтах существуют районы, где урановые руды залегают с поверхности и уран почти не выщелачивается. Это участки молодого

рельефа, где эрозия не успевает за поднятиями, где широко развиты скальные выходы пород (приречные участки в равнинных районах, вершины гор и т. д.), где руды представлены трудновыветриваемыми минералами (браннерит и т. д.).

В литохимических ореолах элементами-индикаторами являются в первую очередь U, Rn, Ra, но, как и в водных ореолах, дополнительными индикаторами могут служить металлы — спутники уранового оруденения, характерные для данной ураноносной провинции. При помощи металлометрии можно выявить ореолы элементов-спутников, менее подверженных выщелачиванию, чем уран (например, Mo, Pb). Изучение всего комплекса элементов в ореоле рассеяния позволяет также более четко интерпретировать получаемые данные.

Уран, переносимый грунтовыми и поверхностными водами, легко адсорбируется глинистыми и гумусовыми частицами. В результате вокруг уранового месторождения образуются потоки рассеяния в аллювии, которые достигают нескольких километров. В механических потоках содержание урана обычно невелико (от 0,00% до первых сотых долей процента), элемент равномерно распределен по механическим фракциям, радиоактивное равновесие примерно такое же, как и в окисленных рудах. В потоках с преобладанием солевой составляющей содержание урана выше и часто составляет 0,03—0,07%; высокое содержание урана связано с тонкодисперсной фракцией и наблюдается на участках накопления гумуса или торфа; радиоактивное равновесие нарушено, характерен дефицит радия.

Локальность гидрохимических ореолов урана в кислой тайге (протяженность не превышает 100—150 м) объясняется легкостью его извлечения из вод [13].

На участках урановых месторождений и пород, регионально обогащенных ураном (гранитоиды, сланцы), возможно обогащение ураном торфяников, аллювиальных отложений, содержащих органические вещества. Так могут образоваться и оторванные ореолы на участках месторождений. Миграция урана и радия в этих ландшафтах протекает по-разному: образуются самостоятельные урановые и радиевые ореолы. При этом уран накапливается преимущественно в гумусовых и торфяных аккумуляциях болот, а радий адсорбируется глинами, гидроокислами железа и марганца.

Эпигенетические аккумуляции урана в торфяниках обычно достигают $0,0n-0,n\%$, но известны и значительно более высокие содержания — до 3% в торфяниках Северной Швеции [8]. Этот уран недоступен растениям или не поглощается ими: зола трав, произрастающих на таких болотах, содержит менее $5 \cdot 10^{-4}\%$ урана [144].

В целом для урановых месторождений в южнотаежных ландшафтах кислого класса очень характерны ослабленные ореолы рассеяния, возникающие в результате процессов приповерхностного выщелачивания рудных тел и их первичных ореолов, экранирования рудных выходов и ореолов чехлом континентальных отложений [143]. В элювиальных условиях в южной горной тайге сильное приповерхностное выщелачивание распространяется на глубину около $1,5$ м. В результате даже крупные рудоносные структуры при радиометрических поисках могут проявляться в виде прерывистых аномалий, обычно не служащих объектом детализации и проверки. Поэтому в таких районах особенно возрастает роль ландшафтно-геохимического анализа территории, проведения детального районирования по категориям трудности поисков ($1 : 25\ 000$ и др.). Такое районирование в одном из горно-таежных районов показало, что только 15% площади доступно для опискования поверхностными методами, 25% доступно для шпуровой гамма-съемки, а на 60% необходимы глубинные поиски [143].

Уран в ландшафтах полесского класса. На кварцевых песчаных флювиогляциальных равнинах в южной тайге формируется особый полесский класс ландшафтов, для которого характерны сочетания сосновых боров и торфяных болот. Эти ландшафты широко распространены в Белоруссии (Припятское полесье), на севере Украины, в Московской, Рязанской, Тюменской и других областях РСФСР. Пески Белоруссии в среднем содержат $8,9 \cdot 10^{-5}\%$ урана ($2,5 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-4}\%$, причем больше всего урана во фракции менее $0,01$ мм ($3,3 \times 10^{-3}\%$) [64]. Естественно, что низкое содержание урана в породах определяет и его низкое содержание в почвах. Местами в почвах наблюдается повышенное содержание урана по сравнению с подстилающим песком (вероятно, за счет накопления в почве гумуса и глинистых частиц — адсорбентов урана).

Воды полесий особенно бедны ураном. В грунтовых водах Припятского полесья в среднем содержится

$1,23 \cdot 10^{-7}$ г/л урана (пределы колебаний $8,1 \cdot 10^{-8}$ — $1,63 \times 10^{-7}$ г/л). Характерно, что в Белорусском поозерье, где широко распространены суглинистые отложения, грунтовые воды в среднем содержат уже $1,85 \cdot 10^{-6}$ г/л урана ($6,5 \cdot 10^{-7}$ — $4,8 \cdot 10^{-6}$ г/л) [64].

Таким образом, полесья — это ландшафты с особо низким содержанием урана в континентальных отложениях, почвах и водах, главной причиной чего является низкое содержание урана в песчаных отложениях.

Уран в ландшафтах кальциевого класса. Кальциевая южная тайга формируется на карбонатных породах — известняках, доломитах, мраморах, а также на породах красноцветной формации, карбонатной морене и других породах, обогащенных CaCO_3 . В этих условиях продукты разложения растительных остатков полностью нейтрализуются CaCO_3 и почва не оподзоливается. Такие дерново-карбонатные почвы содержат много гумуса, имеют черный цвет, характеризуются нейтральной или слабощелочной реакцией. Кислое выщелачивание не развивается, под почвой формируется карбонатная кора выветривания. Для подобных ландшафтов характерно развитие карста. Грунтовые (трещинно-грунтовые) воды здесь более минерализованы, чем в кислой тайге, реакция их нейтральная или даже слабощелочная.

В понижениях рельефа развиты болота и торфяники с карбонатным оглеением; местами в них накапливается кальцит. Условия для миграции железа и гумуса хуже, чем в кислых болотах, но все же различные эффекты миграции железа имеют место. Легко мигрирует марганец.

В водах кальциевой тайги уран находится в форме карбонатного комплекса, в связи с чем условия для его миграции облегчаются, а осаждение на сорбционном барьере менее вероятно, чем в кислой тайге. Условия для концентрации урана в болотах также менее благоприятны, чем в кислых болотах, так как сорбционные процессы здесь, вероятно, не имеют большого значения (в связи с высоким рН — часто около 7), а восстановление U(VI) в нейтральной среде требует более низкого Eh , чем в кислых болотах. Все же и здесь не исключается существование глеевого барьера, на котором восстанавливается и осаждается уран. Так, например, наблюдались повышенные концентрации урана в торфах

вблизи ураноносных зон в карбонатных породах. Эти явления возможны и в предположительно безрудных районах. Такой случай изучен А. В. Коченовым, В. В. Зиновьевым и С. А. Ковалевым в таежном районе, сложенном палеозойскими красноцветами [104]. Здесь, в долине реки, у основания коренного склона, разгружаются грунтовые гидрокарбонатно-кальциевые воды с $pH=7,8$,

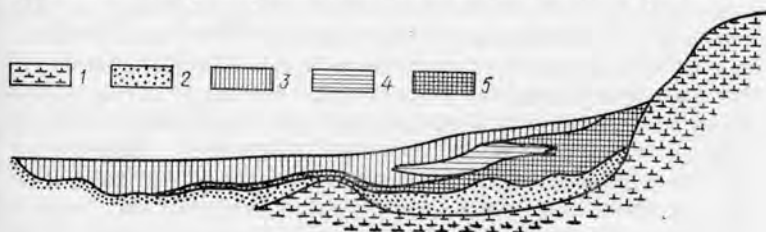


Рис. 12. Разрез через ураноносный торфяник [104]:

1 — коренные породы (алевриты и песчаники); 2 — аллювиальные пески и супеси; 3 — торф; 4 — озерный ракушечник; 5 — обогащенный ураном торф.

общей минерализацией около $0,5 \text{ г/л}$ и содержанием урана $(2 \div 3) \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$ [максимум до $(4-5) \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$]. В грунтовых водах 100% урана находится в ионной форме, вероятно, в виде карбонатных комплексов. На участке низинного торфяника, примыкающего к коренному склону, уран накапливается в нижней части торфяного горизонта, причем наблюдается корреляция между содержанием урана и железа. Расчеты показывают, что сорбция в этих условиях не обеспечивает концентрацию урана, вероятно, имели место и процессы восстановления. Замеренные значения Eh в торфах составляют $50-100 \text{ мв}$, расчетные для восстановления $U(VI)$ в данных условиях — 70 мв . Уран в торфах связан с гумусовым веществом (рис. 12). При отработке торфяников в них развивается окислительная среда и содержание урана в водах повышается до $n \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$.

В кальциевых таежных ландшафтах возникают более благоприятные условия для образования водных ореолов рассеяния урана, так как карбонатные комплексы последнего не адсорбируются глинами. Водные ореолы рассеяния урана при его содержании в водах $n \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$ достигают 300 м , в то время как в ландшафтах кислото класса — $100-150 \text{ м}$ [13].

Таким образом, кальциевый таежный ландшафт — это ландшафт с более энергичной миграцией урана, с условиями, менее благоприятными для его осаждения, чем в кислой тайге. Все это определяет сильное ослабление вторичных литохимических ореолов рассеяния урановых месторождений.

С. И. Серегин описал вторичные ореолы урано-полиметаллических рудопроявлений, приуроченных к карбонатным породам в горной тайге [185]. Поиски месторождений этого типа затрудняются развитием мощной зоны выщелачивания, распространяющейся до глубины 30—50 м (частично зона реликтовая, связанная с древними процессами выветривания). Ореолы в элювио-делювии карбонатных пород также резко ослаблены, причем их выщелоченность значительно больше, чем у ореолов над гранитоидами и кварцитами. Ореолы над карбонатными породами не выявляются уранометрией даже при мощности рыхлых отложений 1—2 м. Поэтому представительным горизонтом при радиометрических поисках являются горизонты древней коры выветривания и низы элювиально-делювиальных отложений.

Уран в тундровых и северотаежных ландшафтах
Низкие температуры воздуха, краткость безморозного периода, а во многих районах и молодость ландшафтов, недавно освободившихся от ледников, определяют слабую окисленность рудных выходов в северной тайге и тундре. Зона окисления урановых месторождений в таких районах обычно развивается слабо и на малую глубину. Даже легко окисляемые сульфиды в течение длительного времени могут находиться на выходах рудных жил без изменений. В горных районах сульфиды мигрируют и механическим путем, накапливаясь в аллювиальных отложений [182]. Хорошо сохраняется и уранинит, который может накапливаться в россыпях [140]. Это определяет механический характер ореолов и потоков рассеяния, легко фиксируемых гамма-съемкой [8].

В полярных районах существуют и древние глубокопроработанные зоны окисления, сформировавшиеся в дочетвертичное время в условиях влажного и теплого климата.

В тундре и северной тайге преобладают ландшафты кислого глеевого класса, т. е. с развитием заболачивания в автономных и подчиненных ландшафтах (на водоразделах и склонах). Уран в этих ландшафтах легко

мигрирует в виде уранорганических комплексов. Так, в устьях северных рек могут возникать безрудные аномалии вследствие выноса тонкого органического ила, обогащенного ураном. Менее распространены ландшафты кислого класса, которые характерны для сильно расчлененного рельефа (горная тундра). Встречаются здесь и ландшафты кальциевого класса на карбонатных породах.

Уран в таежно-мерзлотных ландшафтах. Таежно-мерзлотные ландшафты наиболее характерны для северной и средней тайги Сибири, но встречаются они и в южносибирской тайге. В ледниковые эпохи четвертичного периода таежно-мерзлотные ландшафты были распространены значительно шире, чем в настоящее время, а сама многолетняя мерзлота распространялась далеко к югу, на территории Центрального Казахстана. Поэтому реликты влияния многолетней мерзлоты на миграцию урана можно встретить во многих районах не только таежной, но и лесостепной и степной зоны. Среди таежно-мерзлотных ландшафтов также выделяются ландшафты кислого, кальциевого и кислого глеевого классов.

Е. М. Никифорова [148] изучала поведение радиоактивных элементов в таежно-мерзлотных ландшафтах Забайкалья (островная мерзлота). По ее данным, даже при фрагментарном почвообразовании на гранитах уже на первых стадиях выветривания происходит значительная потеря урана. Так, если в граните с глубины 10—40 см содержалось $(3,2 \div 3,5) \cdot 10^{-4}\%$ урана, то в элювии на глубине 10—20 см — уже $1,1 \cdot 10^{-4}\%$, в почве (0—5 см) — $1,2 \cdot 10^{-4}\%$.

При образовании рыхлых отложений в районе, сложенном гранитоидами, теряется около 50% урана: если среднее содержание урана в гранитоидах составляет $3,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}\%$, то в склоновых отложениях уже $1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}\%$, а в русловой фракции аллювия — $0,9 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}\%$. Из развитых дерново-таежных почв уран также выносится, и его среднее содержание в них составляет $1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}\%$. О значительной водной миграции урана в этих ландшафтах свидетельствует его высокое содержание в сухом остатке вод ($1,3 \cdot 10^{-3}\%$), что дает $K_x = n$.

Таежная растительность в целом не концентрирует уран, так как среднее содержание этого элемента в зо-

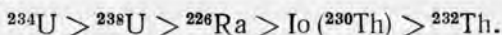
ле составляет $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ (лиственничные леса). Однако имеются отдельные концентраторы урана, у которых $A_x > 1$ (например, у рододендрона даурского).

Уран, выщелоченный из автономных ландшафтов, частично аккумулируется в подчиненных, о чем говорит сравнительно высокое его содержание в мерзлотной торфяно-перегнойной почве супераквального ландшафта: торфяной горизонт A_T (0—15 см) — $1,2 \cdot 10^{-3}\%$, перегнойный горизонт A_{II} (25—35 см) — $1,12 \cdot 10^{-3}\%$.

В оглеенном аллювио-дефлюкции с глубины 50—60 см содержание урана также значительно повышено — $8 \cdot 10^{-4}\%$. Таким образом, в кислых таежно-мерзлотных ландшафтах, как и в немерзлотных ландшафтах, можно отметить общую закономерность миграции урана: его осаждение на глеевом и сорбционном барьерах в супераквальных ландшафтах.

Содержание урана в водах таежно-мерзлотных районов низкое: как правило, не более $5 \cdot 10^{-7}$ г/л.

По Н. А. Титаевой, коэффициент водной миграции ^{238}U для изученных ею районов Якутии колеблется в пределах 1,1—1,4 (для ^{234}U в 1,5—2 раза выше). K_x для радия колеблется от 0,54 до 2,8, для иония он равен 0,28, для тория — менее 0,3—0,4. Это позволило наметить следующий ряд интенсивности водной миграции [216]:



Для урана и радия характерна и механическая и физико-химическая миграция, для тория и иония — преимущественно механическая.

В. И. Баранов и Н. А. Титаева [19] установили, что в четвертичных отложениях долины среднего течения Лены уран накапливается в породах с высоким содержанием органического углерода (торф и др.). Для 11 образцов таких пород содержание урана составляло в среднем $9 \cdot 10^{-4}\%$, радия (в единицах равновесия) — $1,2 \cdot 10^{-4}\%$. Супеси и суглинки, бедные органическим углеродом (менее 10% гумуса), содержали $2,9 \cdot 10^{-4}\%$ урана и $2,8 \cdot 10^{-4}\%$ радия (среднее для 14 образцов).

Аллювиальные пески Алданского района в среднем содержат $1,31 \cdot 10^{-4}\%$ урана, русловый и пойменный аллювий реки Лены на протяжении около 1000 км от Мухтуя до Покровска содержит одинаковое количество урана, равное кларку литосферы, — $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ [216].

В таежно-мерзлотных ландшафтах на участках расчлененного рельефа руды и первичные ореолы урановых месторождений могут выходить на поверхность и давать начало хорошо выраженным механическим ореолам. Первичные урановые минералы, в том числе и настуран, не окисляются в течение длительного времени. Эти уча-

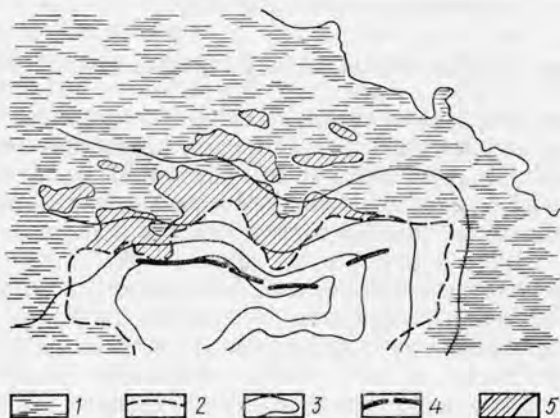


Рис. 13. Аккумуляция урана в присклоновых болотах вблизи месторождения в таежной зоне с мерзлотой [246]:

1 — болото; 2 — граница болота; 3 — изогипсы возвышенности; 4 — рудные тела; 5 — вторичные аккумуляции урана в прилегающем болоте.

стки весьма благоприятны для гамма-поисков. На более пологих склонах с плащом мелкоземистых отложений происходит выщелачивание урана из почв; ореолы часто ослабляются. В результате солифлюкции возможен их отрыв от рудного выхода. Критическая мощность рыхлого покрова, по Ю. В. Шаркову и Н. С. Райкову, в этих районах примерно 1 м [246]. Особенно сильно ослабляет ореолы моховой покров. Характерны оторванные уранометрические аномалии в присклоновых болотах (рис. 13). Считается, что в районах развития сплошной мерзлоты гидрохимические и биогеохимические методы поисков неэффективны и основное значение имеют аэро-радиометрия и пешеходная гамма-съемка.

В районах развития островной мерзлоты процессы выщелачивания урана из ореолов усиливаются, увеличиваются возможности для образования аномалий в присклоновых болотах и потоках рассеяния. Местами здесь эффективны и гидрогеохимические методы (за счет таликов, выходов подмерзлотных вод и т. д.). При поисках легковыветриваемых урановых руд можно использовать и биогеохимические методы, основанные на определении радиоактивности зола [98].

Уран в ландшафтах широколиственных лесов

Уран легко выносится из почв и коры выветривания широколиственных лесов преимущественно в форме карбонатных комплексов, но частично, возможно, и в катионной форме (в почвах) и в органоминеральной. Он легко мигрирует также в грунтовых и поверхностных водах.

Условия для образования аномалий в торфяниках здесь менее благоприятны, чем в кислой тайге, в связи с более слабым заболачиванием. Но там, где торфяники существуют, в них также возможна концентрация урана на глеевом и сорбционном барьерах [174].

По условиям миграции и концентрации урана ландшафты широколиственных лесов и южной кальциевой тайги сходны.

На урановых месторождениях в зоне широколиственных лесов образуются выщелоченные зоны окисления, причем выщелачивание здесь протекает интенсивнее, чем в тайге, но слабее, чем во влажных тропиках (конечно, при прочих равных условиях — одинаковых типе руд, рельефе, возрасте процессов окисления). Вторичные ореолы здесь часто также ослаблены, в гидросети образуются потоки рассеяния, которые, однако, проявлены слабее, чем в тайге.

В зоне широколиственных лесов весьма эффективны гидрогеохимические методы поисков, гамма-съемка из-за выщелоченности ореолов дает положительные результаты не всегда.

Многие районы зоны широколиственных лесов отмечены значительными неотектоническими поднятиями, сильно расчлененным рельефом. Энергичная эрозия определяет здесь развитие механических ореолов и благоприятные условия для гамма-поисков.

Уран в условиях высокогорного, сильно расчлененного рельефа и влажного климата

Для этих ландшафтов характерна сильная механическая денудация, которая опережает химическое выветривание. В результате в горах преобладает обломочная кора выветривания, мощность которой местами не превышает 1—2 м. Континентальные отложения также имеют грубый состав (щебневые осыпи, галечники, пески). Значительное количество атмосферных осадков, их быстрая фильтрация через трещиноватые скальные породы определяют низкую минерализацию трещинно-грунтовых и речных вод, сумма минеральных веществ которых, как правило, не превышает 100—200 мг/л. Эти воды богаты кислородом. Высокая скорость течения рек почти исключает застаивание вод и образование болот. Поэтому как в коре выветривания, так и в континентальных отложениях господствует окислительная среда. В подобных условиях уран сравнительно легко выщелачивается из горных пород, переходит в трещинно-грунтовые и речные воды и выносится за пределы ландшафта.

В связи с энергичным водообменом содержание урана в водах безрудных районов низкое, нередко оно составляет лишь $n \cdot 10^{-7}$ г/л и редко поднимается до $(1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ г/л.

Урановые руды в таких ландшафтах легко окисляются, уран переходит в подземные воды, которые могут значительно обогащаться этим элементом (до $n \times 10^{-5}$ г/л, реже более). Глубокое проникновение трещинно-грунтовых вод, обилие источников в горах определяют важное значение гидрогеохимического метода поисков урановых месторождений. Этот метод может быть эффективным и при поисках невоскрывших месторождений. Методика гидрогеохимических поисков в горах имеет свои особенности: необходимо учитывать время года, низкий геохимический фон.

Легкое окисление урановых руд не приводит к формированию мощных, хорошо проработанных зон окисления. Это объясняется, с одной стороны, выносом урана, а с другой — сильной эрозией, не позволяющей сформироваться мощной зоне окисления.

Во всех высокогорных районах распространены древние поверхности выравнивания, где рельеф более выпо-

ложен, реки текут медленнее и меандрируют в широких долинах. Особенно характерны эти реликтовые черты для горно-дуговой зоны, в то время как в расположенной ниже горно-лесной зоне рельеф часто бывает более расчлененным.

Ландшафты древних поверхностей выравнивания прошли длительную историю развития, в них могут сохраняться реликты былых климатических эпох, более мелкоземистые отложения. В долинах рек здесь на участках более медленного течения (древние трог и т. д.) образуются небольшие болота и торфяники, в которых может происходить накопление урана, вынесенного из окисляющихся рудных тел.

Благоприятны условия для концентрации урана и в местах выхода источников, где часто образуются склоновые висячие болотца и торфяники.

Условия формирования вторичных ореолов рассеяния урана в таких районах сильно отличаются от обстановки обычного альпийского рельефа, в связи с чем и методика поисков урановых месторождений имеет ряд специфических особенностей. Поэтому при районировании горных стран по условиям поисков урановых месторождений обязательно должны выделяться древние поверхности выравнивания (по данным топографических и геоморфологических карт).

Уран в сухих степях и пустынях

Главная геохимическая особенность сухих степей и пустынь состоит в слабом влиянии живого вещества на водную миграцию [157].

В элювиальных почвах и коре выветривания сухих степей и пустынь почти не накапливается органических веществ, почвы имеют светлую окраску и характеризуются резко окислительными условиями. Слабое промачивание элювиальных почв определяет и слабый вынос продуктов выветривания. Здесь подвижны только легкорастворимые соли, а углекислый кальций остается на месте, пропитывая почву и кору выветривания, в связи с чем последние всегда богаты карбонатами. Размыв почв и элювия определяет обогащение углекислым кальцием и континентальных отложений. В результате и в почвах, и в коре выветривания, и в континентальных отложениях сухих степей и пустынь преобладает слабо-

щелочная реакция, определяемая кальцитом и реже доломитом.

Как отмечалось в гл. 4, уран по интенсивности водной миграции попадает во второй ряд вместе с Ca, Mg, Na, Sr, Zn, F, Se, и Mo. В элювиальных почвах он малоподвижен. Радий также мигрирует слабо, в связи с чем радиоактивное равновесие почти не нарушается.

Содержание урана в бурых, серо-бурых, каштановых и других элювиальных почвах определяется в основном содержанием этого металла в материнских породах. При образовании пролювия, делювия и других континентальных отложений происходит механическое перераспределение урана, его накопление в наиболее дисперсных отложениях. Так, например, характерным ландшафтом многих пустынных районов являются такыры, представляющие собой плоские глинистые равнины, нередко заливаемые водой в период дождей и пересыхающие в остальное время года. Часть такыров образуется за счет пролювиального сноса наиболее мелкоземистых частиц с прилегающих возвышенностей. Если последние сложены гранитоидами или другими породами, обогащенными ураном, то и такыры несколько обогащаются этим элементом, что приводит к появлению безрудных аномалий.

Карбонатность почв, бедность их гумусом определяют нахождение урана в почвенных растворах в форме $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Растения сухих степей и пустынь, как правило, содержат больше урана, чем растения гумидных ландшафтов. Фоновое содержание урана в золе растений одного из пустынных районов составило $3 \cdot 10^{-4}\%$, что несколько меньше, чем в почвах. Это подтверждает общую закономерность, отмеченную в гл. 3: коэффициент биологического поглощения урана меньше единицы. Однако ряд характерных для пустынь видов растений содержит в золе больше урана, чем его содержится в почве. Это отмечалось для некоторых полыней, солянок, астрагалов, черного саксаула (например, в золе *Aptemisia terra alba* $5,3 \cdot 10^{-4}\%$ урана, в почве — $1,8 \times 10^{-4}\%$ и т. д.) [137]. Отсюда намечается возможность биогенного накопления урана в гумусовых горизонтах почв.

В районах развития расчлененного рельефа и скальных незасоленных пород ниже почвы и субаэральной зоны выветривания расположена зона развития трещинно-

грунтовых вод. Их химический состав формируется под действием солей, принесенных с атмосферными осадками, за счет взаимодействия вод с почвами, карбонатной корой выветривания, коренными породами. Воды имеют низкую минерализацию (обычно меньше 1 г/л, местами меньше 0,5 г/л), слабощелочную реакцию, гидрокарбонатный или сульфатный состав. Такие условия весьма благоприятны для извлечения урана из почв и пород и миграции его в форме карбонатного комплекса. Поэтому трещинно-грунтовые воды в гранитоидах и других породах с кларковым и повышенным содержанием урана часто содержат $n \cdot 10^{-5}$ г/л урана, т. е. на 1—2 порядка больше, чем в тайге.

С. Г. Батулин на примере одного из горных районов показал, что фоновое содержание урана в трещинно-грунтовых водах растет вместе с иссушением климата. Если в горно-луговом, сравнительно влажном районе содержание урана в этих водах составляет $n \cdot 10^{-7}$ и $n \times 10^{-6}$ г/л, то в сухостепном районе оно уже поднимается до $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$ г/л, а в пустынном достигает $n \cdot 10^{-5}$ г/л. Наблюдается параллельный рост суммы минеральных веществ и урана (до известного предела). Содержание урана в минеральном остатке трещинно-грунтовых вод степей и пустынь — величина довольно постоянная, близкая к $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}\%$ [55].

Приведенные сведения имеют большое значение для гидрогеохимических поисков урановых месторождений в этих ландшафтах. Очевидно, одно только высокое содержание урана в водах (например, $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ г/л) еще не может указывать на оруденение. В качестве дополнительного поискового признака предлагается использовать содержание урана в сухом остатке воды. В изученных случаях на безрудных участках это содержание не превышало $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}\%$, а в водных ореолах рассеяния урановых месторождений оно было больше [55].

В низкогорных аридных районах выходы источников и колодцы часто приурочены к зонам разломов, с которыми связано и гидротермальное урановое оруденение. Поэтому, несмотря на незначительное число водопунктов, гидрогеохимический метод поисков в подобных ландшафтах вполне применим.

В некоторых районах содержание урана в водах источников, связанных с оруденением, сильно колеблет-

ся по временам года, в то время как источники с фоновым содержанием отличаются более постоянным составом. Так, в одном из районов сезонные колебания фонового содержания урана в источниках не превышали 200%, в то время как для аномальных источников эта величина была в 5 раз выше. Это объясняется тем, что во влажный период, когда происходит интенсивное просачивание в породы атмосферных вод, последние растворяют окислы урана, сохранившиеся в зоне окисления. В результате воды обогащаются ураном. В остальные периоды основной грунтовой поток не соприкасается с оруденением, и воды имеют фоновое содержание урана; ореол отсутствует. Чередование влажных и сухих сезонов в этом районе приводит к периодическому обогащению и обеднению ураном вод, связанных с оруденением [55].

Пресные трещинно-грунтовые и грунтовые воды, двигаясь к области разгрузки, подвергаются испарению, которое особенно усиливается там, где воды приближаются к поверхности. При этом происходит закономерное изменение состава вод и концентрация в них ряда элементов. Гидрокарбонатно-кальциевые слабоминерализованные воды постепенно становятся сульфатно-кальциевыми, затем хлоридно-сульфатными и, наконец, сульфатно-хлоридными. В водах повышается содержание ионов Cl^- , SO_4^{2-} и Na^+ . Испарительная концентрация характерна и для многих редких элементов, в том числе для урана.

При испарении происходит осаждение в почвах и грунтах части растворенного материала. В зависимости от климата, глубины залегания грунтовых вод, состава континентальных отложений образуются различные суперкальвые (надводные) почвы — луговые, солонцовые, солончаковые и типичные солончаки.

В первых откладываются лишь наименее растворимые соли — карбонаты кальция и гипс, а в типичных солончаках накапливаются также легкорастворимые хлориды и сульфаты натрия.

Если грунтовые воды залегают на глубине 2—3 м и испарение протекает интенсивно, то формируется полный солевой профиль: на уровне грунтовых вод осаждаются наименее растворимые соли (углекислый кальций), выше — гипс и, наконец, хлориды и сульфаты натрия и магния. В результате в солончаках образуются особые

солевые зоны. При этом в грунтовых водах и солевых корках накапливаются преимущественно легкорастворимые соли, а в грунтах и нижних горизонтах почв — труднорастворимые.

На эту «солевою эпигенетическую зональность» накладывается «окислительно-восстановительная», впервые отмеченная нами [157]. Засоление может происходить в полностью окислительных условиях («окислительные солончаки»), в глеевых («глеевые солончаки») и восстановительных сероводородных («сульфидные солончаки с черным гидротроилитовым горизонтом»). При этом питающие грунтовые воды во всех случаях могут быть кислородными. В результате при засолении и испарении пресных вод в почве возникают различные геохимические барьеры: испарительный, глеевый, сероводородный. Все три барьера благоприятны для концентрации урана.

Однако испарительная концентрация не беспредельна. Исследования показывают, что сильноминерализованные воды (рассолы) обычно содержат урана меньше $1 \cdot 10^{-7}$ г/л.

При испарении уран, вероятно, осаждается вместе с карбонатами и гипсом. Солевые корки солончаков обеднены ураном (именно поэтому при аэропоисках в сухих степях и пустынях солончаки часто показывают отрицательные аномалии аналогично водной поверхности). Таким образом, в ходе испарительной концентрации на одной из стадий происходит осаждение урана вместе с карбонатами и сульфатами. Поэтому отложения соляных озер и лагун, как древние, так и современные, обеднены ураном. Галит и калийные соли содержат менее $1 \cdot 10^{-5}\%$ урана, т. е. значительно ниже кларка. Концентрация урана в засоленных почвах может быть связана также с его осаждением на сероводородном и глеевом барьерах.

С. Г. Батулин и В. Д. Сидельникова изучили испарительную концентрацию урана и молибдена в солончаке, сформировавшемся на берегах озера — коллектора сбросных вод оросительной сети. В реке, питающей оросительный канал, содержание урана и молибдена составляет $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$ г/л (около $1 \cdot 10^{-3}\%$ в сухом остатке). В воде оросительного канала содержание урана поднялось до $6,5 \cdot 10^{-5}$ г/л. В прибрежном солончаке, в горизонтах с восстановительной обстановкой (глеевой

и сероводородной) наблюдается концентрация урана до $(1 \div 3) \cdot 10^{-3}\%$; значительная часть его (около 10%) находится в водно-растворимой форме [23].

Формы аккумуляции урана в солончаковых почвах неясны. Возможно, на восстановительном барьере в гидротроилитовом горизонте происходит восстановление U(VI) с осаждением черней, а при окислительном засолении не исключено выпадение соединений U(VI) с карбонатами и гипсом. В этом случае наиболее вероятной формой концентрации урана являются шрекенгерит, карбонаты и силикаты уранила.

В ходе развития рельефа и понижения базиса эрозии супераквальные почвы нередко оказываются на речных и озерных террасах. При этом уровень грунтовых вод понижается, они перестают воздействовать на почвы, восстановительная среда сменяется окислительной, а испарительная концентрация — элювиальным выщелачиванием. В условиях сухого климата из почв выщелачиваются только легкорастворимые соли, а гипс и урановые соединения остаются в них в качестве реликта супераквальной стадии. В результате в подобных реликтовых почвах появляются желтые пленки вторичных урановых минералов — силикатов, шрекингерита и, вероятно, карбонатов.

Концентрация урана в большинстве супераквальных и неэлювиальных почв (почв, переживших супераквальную стадию) невелика и обычно не превышает тысячных долей процента, местами достигая 0,01—0,02%. Такие аномалии нередко именуется эвапорационными, они были изучены А. И. Перельманом, А. А. Ковалевым и другими исследователями.

В районах, сложенных скальными породами, разгрузка глубинных вод происходит по разломам, причем в местах испарения вод вдоль разлома также образуются линейные полосы засоления, названные нами «разломными солончаками» [159]. Глубинные воды часто обеднены ураном, в связи с чем такие солончаки не содержат повышенных концентраций данного металла. По мере движения к поверхности трещинные воды могут приобретать кислород и извлекать уран из вмещающих пород. В этом случае к разломным солончакам будут приурочены почвы, обогащенные ураном. Наконец, если в зоне разлома наблюдается урановое эндогенное рудопроявление, то в этом случае эффекты ура-

нонакопления при засолении будут особенно значительны.

Засоление в сухих степях и пустынях связано также с разгрузкой артезианских вод по разломам во впадинах, с выщелачиванием солей из соленосных толщ и т. д. Солончаки, связанные с подобными процессами, естественно, не содержат повышенных концентраций урана.

Соленые озера в сухих степях и пустынях также характеризуются различным содержанием урана — в одних в результате испарительной концентрации его содержание повышается до $n \cdot 10^{-5}$ г/л или даже $n \cdot 10^{-4}$ г/л, в других не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ г/л. Так, например, среднее содержание урана в воде солоноватого озера Иссык-Куль равно $3 \cdot 10^{-5}$ г/л при $pH = 8,65 \div 8,80$. Уран в озерной воде находится в основном в форме $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ [99]. В воде Каспийского и Аральского морей также отмечались содержания урана $n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ г/л, которые мы склонны связывать с испарительной концентрацией. Имеется немало солоноватых и соленых озер, вода которых содержит менее $1 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Все это показывает, что соленакопление в ландшафте может быть связано как с испарительной концентрацией маломинерализованных вод, так и с эрозией соленосных толщ, разгрузкой глубинных рассолов и другими процессами. В целом аккумуляция урана в засоленных почвах, воде солоноватых озер и в минерализованных грунтовых водах является частным случаем континентального соленакопления, широко распространенного в засушливых областях земного шара.

Воды рек, протекающих по сухим степям и пустыням, обычно содержат $n \cdot 10^{-6}$ г/л урана, т. е. часто на порядок больше, чем в гумидных районах. При этом надо иметь в виду, что области питания этих рек расположены за пределами зоны степей и пустынь. Вероятно, здесь сказываются процессы испарительной концентрации речной воды, отсутствие геохимических барьеров для урана в области питания (горы), слабощелочной состав вод, благоприятствующий извлечению урана из пород, местами роль грунтового стока.

На участках урановых месторождений в сухих степях и пустынях формируются ландшафты, значительно обогащенные ураном. Высокая концентрация этого ме-

талла наблюдается и в почвах, и в континентальных отложениях, и в водах, и в организмах.

Поверхностные выходы урановых руд здесь обычно выщелочены слабо, ореолы залегают с поверхности, что облегчает все виды гамма-поисков, в том числе и наиболее эффективную их разновидность — гамма-аэро съемку.

Окисление первичных урановых минералов в условиях жаркого и сухого климата протекает энергично. Вместе с тем выщелачивание образующихся вторичных минералов в связи с малым количеством осадков развито слабо. В результате зона окисления в таких районах характеризуется обилием вторичных минералов.

Для зоны окисления гидротермальных месторождений, богатых сульфидами, характерна резкоокислая среда, обязанная серной кислоте ($pH=1\div 2$). Это определяет многие характерные особенности такой зоны и, в частности, высокую подвижность фосфора, мышьяка, меди и образование минералов этих элементов (слюдки и др.). Под воздействием сульфатно-натриевых вод, как установил А. А. Черников [243], в зоне окисления образуется натроотенит.

Среди ванадатов часто преобладает карнотит. Для некоторых экзогенных месторождений характерны также медные минералы — азурит, малахит, хризоколла. Уранофан под влиянием меденосных растворов может замещаться на яхимовит $CuUO_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$. В слабощелочных и нейтральных водах кальций вытесняет медь из торбернита с образованием отенита. Фосфаты и арсенаты уранила в зонах окисления экзогенных руд часто отсутствуют как вследствие низкого содержания фосфора и мышьяка в рудах, так и из-за неблагоприятных значений pH. Для многих осадочных месторождений весьма характерны силикаты уранила, причем легче всего образуется уранофан, затем казолит и, наконец, яхимовит [253].

На основании термодинамических данных Гаррелс [51] составил диаграмму соотношения полей устойчивости главных минералов экзогенных урановых месторождений плато Колорадо. Так как проникновение кислородсодержащих вод в черные урано-ванадиевые руды происходит постепенно, то можно предположить, что и нарастание Eh также происходит постепенно. Первым при проникновении кислородсодержащих вод будет

окисляться V(III) — минерал монтрозеит — $\text{VO}(\text{OH})$. В результате этого процесса зона окисления будет представлена соединениями V(IV), уранинитом и сульфидами металлов. При дальнейшем окислении в первую очередь будет окисляться сфалерит, затем последовательно галенит, пирит, уранинит и сульфид меди. Продолжающееся окисление приведет к появлению соединений V(V), причем вначале будет еще преобладать V(IV), а затем почти весь ванадий будет представлен соединениями V(V) (тюямунит, карнотит, хьюэттит, паскоит и др.). Хотя эти построения основаны на ряде допущений, они представляют определенный интерес и показывают перспективность термодинамического анализа процесса формирования зоны окисления.

Аридный климат, слабая агрессивность вод благоприятствуют сохранению в степях и пустынях реликтов предшествующих стадий развития ландшафтов, нередко характеризовавшихся гумидным климатом. Поэтому в некоторых пустынях широко распространены древние коры выветривания, латериты (например, в Австралии), кремневые коры, древние гипсоносные почвы и т. д. Зоны окисления также часто выщелочены и находятся в несоответствии с современным климатом. Поэтому при поисках урановых месторождений в сухих степях и пустынях особенно важно учитывать историю геохимических ландшафтов, историю развития ореолов.

В пустынных ураноносных провинциях широко распространены приповерхностные урановые аккумуляции в виде ярких желтых пленок вторичных урановых минералов, преимущественно сульфат-карбонатов, силикатов, ванадатов. Легкость образования подобных аномалий связана с тем, что в аридном климате затруднены явления сорбции, так как уран в водах находится в анионной форме. Это способствует образованию самостоятельных урановых минералов. В этом же направлении действуют процессы испарения почвенных растворов, повышающие концентрацию в водах основных осадителей урана — SO_4^{2-} и т. д. Ванадий в данных условиях окисляется до пятивалентного состояния, что создает возможность образования ванадатов уранила (VO_4^{3-} более растворим, чем PO_4^{3-} , особенно в содовой среде).

Содержание урана в аномалиях, как правило, не превышает 0,00л — 0,0п%. Их оценка представляет

большой практический интерес и порой связана со значительными трудностями. Несомненно, эти аномалии почлигенетичны. Часть из них соответствует рудному источнику, причем число аномалий, отвечающих рудопроявлениям, естественно, во много раз больше вторичных ореолов рассеяния рудных месторождений. Но имеется и большое число безрудных аномалий. Так, при почвообразовании на породах, обогащенных ураном, последний нередко образует самостоятельные минералы — шрекингерит, силикаты, которые в виде небольших ярко-желтых пленок встречаются в почвах. Эти породные аномалии элювиального происхождения благодаря контрастности пленок могут создавать видимость оруденения, хотя валовое содержание урана в почвенных горизонтах обычно составляет 0,00n%. По нашим наблюдениям, желтые минералы в почвах пустынь появляются при содержании урана в глинах 0,00n%.

Таким образом, здесь часто имеет место не концентрация урана, а переход его из неминеральной формы в минеральную.

На урановых месторождениях и за их пределами неоднократно отмечались урановые аккумуляции, связанные с гипсовыми горизонтами, карбонатными корами типа каличе*, гидроокислами марганца и т. д. Так, например, в западных штатах США урановая минерализация в виде шрекингерита, карнотита и других минералов приурочена к гипситам (Вайоминг, Небраска) и каличе (Вайоминг). Подобные приповерхностные аккумуляции неоднократно вводили в заблуждение поисковиков, рассматривавших их в качестве признака месторождений. Генезис их все еще недостаточно ясен. Часть этих аномалий связана с современными или древними процессами засоления, как было рассмотрено выше, т. е. является эвапорационными аномалиями. Следует отметить, что в солончаковый процесс могут быть вовлечены и урановые руды.

Урановая минерализация в этом случае также представлена силикатами и карбонатами уранида, однако в отличие от ранее рассмотренных аккумуляций

* Каличе (шох, нари) — «известковые коры» засушливых районов, образовавшиеся в результате осаждения кальцита из грунтовых вод.

содержание урана в почве значительно выше (порядка $0,2\%$).

Связь с гипсом и другими солями может быть и чисто пространственной, когда засоление накладывается на ранее сформировавшуюся аномалию. С. Г. Батулин описал две аномалии из разных пустынных районов, в которых вторичные урановые минералы связаны с окислами марганца и частично кальцитом, причем концентрация урана предшествовала гипсонакоплению [22]. Генезис подобных аномалий неясен, но присутствие гидроокислов марганца позволяет утверждать, что воды, формировавшие аномалию, были слабоокислительными [156]. Марганец в этих водах, вероятно, мигрировал в бикарбонатной форме, а его осаждение могло быть связано как с кислородным барьером, так и с понижением парциального давления CO_2 . При разгрузке слабоокислительных углекислых вод, несущих Mn, Ca, U, все три элемента могли осаждаться из раствора, образуя гидроокислы марганца, кальцит (каliche) и урановые минералы, главным образом шрекингерит. При разгрузке кислородных углекислых вод должны осаждаться кальцит и шрекингерит (без марганца).

Формирование ураноносных углекислых вод могло быть связано с различными причинами — микробиологическим окислением органических веществ на глубине, на участках урано-битумных и прочих рудопроявлений и месторождений, в результате взаимодействия сернокислых вод зоны окисления с известняками и т. д.

С. Г. Батулин показал, что формирование некоторых уранометрических аномалий в аридных районах связано с зоной аэрации и миграцией урана в поровых растворах. Последние в пределах ореолов рассеяния урановых месторождений содержат до $n \cdot 10^{-2}$ г/л урана. Некоторые поровые растворы в зоне окисления сульфидных месторождений и пиритоносных пород имеют кислую реакцию, с чем связано формирование кислого барьера, на котором осаждается уран. Концентрация урана происходит и при менисковом испарении поровых растворов [21].

Наконец, отметим, что в сухих степях и пустынях на участках урановых месторождений наблюдается и механическая миграция урана, приводящая к образованию ореолов в делювии (десятки метров) и аллювии (сотни метров).

Уран в семиаридных ландшафтах (лесостепных, северных степях)

В связи с бóльшим увлажнением испарительная концентрация вод в лесостепях и северных степях проявляется слабее, чем в пустынях; она заканчивается в основном на стадии осаждения кальцита. Поэтому почвы и грунты долин богаты CaCO_3 , грунтовые воды имеют гидрокарбонатный состав, нейтральную или щелочную реакцию. Уран в них находится в форме карбонатного комплекса. Соленакпление для таких ландшафтов менее характерно, чем для пустынь и сухих степей.

Элювиальные почвы относятся к типу серых лесных, мощных, выщелоченных и деградированных черноземов.

Слабокислое и нейтральное «гидрокарбонатное» выщелачивание в почвах весьма благоприятно для миграции урана в виде карбонатных комплексов. Поэтому из верхних горизонтов почв уран может выноситься [содержание его в верхних горизонтах черноземов Средне-Русской возвышенности $(6 \div 8) \cdot 10^{-5}\%$] [99].

Е. М. Никифорова изучала миграцию U, Ra и Th в лесостепных и степных ландшафтах Забайкалья [149]. Для первых характерны березовые разнотравные леса и луговые степи на темно-серых лесных почвах и выщелоченных черноземах, а для вторых — криоксерофитные степи на черноземах. При выветривании гранитов в лесостепи уран выносится слабее, чем в таежной зоне, но все же почвы и рыхлые отложения в среднем содержат меньше урана ($3,5 \cdot 10^{-4}$ — $3,6 \cdot 10^{-4}\%$), чем гнейсограниты ($4,3 \cdot 10^{-4}\%$). В золе растений еще меньше урана ($2,8 \times 10^{-4}\%$), что не благоприятствует биогенному накоплению урана в гумусовом горизонте*. Но некоторые виды, например полынь пижмолистная, и здесь накапливают уран ($A_x = 5 \div 7$).

В черноземной степи почвы и рыхлые отложения содержат урана почти столько же, сколько и коренные породы ($3 \cdot 10^{-4}\%$ против $3,4 \cdot 10^{-4}\%$). Зола растений в степи в среднем богаче ураном, чем почва, — $4,8 \times$

* Приведенные выше величины представляют собой среднее арифметическое из десятков проб (для почв — 109). Почвообразование сопровождается нивелировкой содержаний урана, так как в почвах среднее квадратическое отклонение равно $1 \cdot 10^{-5}\%$, а в гранитах — $2 \cdot 10^{-5}\%$.

$\times 10^{-4}\%$ ($A_x=1,1 \div 1,2$), что определяет возможность слабого биологического накопления урана в верхних горизонтах черноземов.

В почвах лесостепи и черноземной степи Забайкалья радиоактивное равновесие незначительно сдвинуто в сторону радия (коэффициент радиоактивного равновесия равен 1,6—1,2).

Грунтовые воды и реки лесостепи и северных степей обычно содержат $n \cdot 10^{-6}$ г/л урана, т. е. больше, чем в тайге, что, вероятно, связано с отсутствием или слабым развитием сорбции урана в данных ландшафтах. Среднее содержание урана в сухом остатке вод изученного Е. М. Никифоровой лесостепного района Забайкалья составляет $4 \cdot 10^{-3}\%$, что дает $K_x=9$, в степном районе — $5,3 \cdot 10^{-3}\%$ ($K_x=15$).

Таким образом, в лесостепных и черноземно-степных ландшафтах создаются более благоприятные условия для миграции урана в грунтовых и речных водах, чем в гумидных ландшафтах.

В лесостепной зоне местами возникают благоприятные условия для концентрации урана на глеевом и сероводородном барьерах. В лесостепи Забайкалья в оглеенном аллювио-дефлюкции с глубины 140—150 см содержится $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ урана, в торфянисто-перегнойной мерзлотной почве (в горизонте A_n) — $3,1 \cdot 10^{-4}\%$. Интересно, что в черноземных степях Забайкалья в супераквальных почвах уран не накапливается.

В лесостепи и северных степях наиболее благоприятны условия для концентрации урана в торфяниках и вообще в аллювиальных отложениях. Здесь, с одной стороны, еще возможно накопление торфов и органических веществ в аллювии, т. е. образование восстановительных и сорбционных барьеров, а с другой — грунтовые воды уже имеют слабощелочную реакцию, благоприятную для накопления урана. Для более северных и более южных ландшафтных зон подобное сочетание условий не характерно. Сходные условия были только в южной кальциевой тайге.

Зона окисления урановых месторождений в семиаридных ландшафтах обычно хорошо развита, расчленяется на вертикальные подзоны. Миграция урана протекает интенсивнее, чем в пустынях (см. выше), но все же в большинстве случаев окисленные минералы залегают неглубоко от поверхности, хотя последняя может

быть и обеднена по сравнению с лежащими глубже горизонтами.

В этих ландшафтах обычно формируются отчетливые потоки рассеяния протяженностью в сотни и тысячи метров. В условиях семиаридных ландшафтов эффективны все виды поисков — гамма-съемка во всех вариантах, метод донных осадков, гидрогеохимический и биогеохимический методы.

Глава 8. УРАН В МОРЯХ И ОКЕАНАХ

Геохимия урана в морях и океанах привлекает внимание ученых в связи с решением научных проблем и практических вопросов промышленной добычи этого металла. В Мировом океане содержится $3,1 \cdot 10^9$ т урана, и, хотя его извлечение пока обходится дорого, Великобритания уже наладила получение урана из морской воды; ставятся соответствующие опыты и в Японии.

В морских и океанических отложениях прошлого сосредоточены грандиозные запасы урана, особенно в черных сланцах и фосфоритах.

Содержание урана в морских водах, как правило, колеблется в пределах $(1,5 \div 3,5) \cdot 10^{-6}$ г/л (1, 4, 25, 213, 274]. Даже воды внутренних морей и заливов, сильно измененные поверхностным стоком с прилегающей суши, не очень сильно отличаются от вод мирового океана. С глубиной количество урана изменяется также незначительно. В минеральном остатке океанической воды содержится $8,5 \cdot 10^{-6}\%$ урана, т. е. в 30 раз меньше кларка в литосфере, хотя в минеральном остатке речной воды урана больше, чем в литосфере ($K_x = n$, см. гл. 4). Это объясняется двумя причинами. С одной стороны, значительная часть минеральных веществ морской воды поступила не с суши, а за счет вулканизма (это особенно относится к хлору и сере). Уран же принесен в основном поверхностным стоком с континентов. С другой стороны, значительная часть урана, принесенного стоком, не сохраняется в морской воде, а быстро переходит в илы (см. ниже).

В морской и океанической водах уран находится в форме карбонатного комплекса [100]. Даже для бассейнов с сероводородным заражением характерна эта фор-

ма нахождения урана. Зараженность черноморской воды сероводородом не приводит к восстановлению шестивалентного урана. Теоретические расчеты показывают, что для восстановления содержащегося в черноморской воде шестивалентного урана необходим Eh от $-0,4$ до $-0,5$ в, в то время как фактически Eh черноморской воды не падает ниже $-0,2$ в.

В целом воды морей и океанов недосыщены ураном (равновесные концентрации с UO_3 близки к $n \cdot 10^{-2}$ г/л).

Принимая среднее содержание урана в океанической воде равным $3 \cdot 10^{-7}\%$, получаем кларк концентрации (КК), равный $2 \cdot 10^{-3}\%$. Эту величину мы предложили именовать талассофильностью урана. Талассофильность химических элементов изображена на рис. 14.

Уран занимает среднее положение в рядах талассофильности: он менее талассофилен, чем H, Cl, Br, S, B, Na, K, и значительно более талассофилен, чем Si, Fe.

В аридных районах разбавление морской воды водой рек не приводит к понижению содержания урана, часто оно даже растет. Во внутренних морях в условиях влажного климата абсолютное содержание урана в воде понижено, однако отношение урана к сумме солей в обоих случаях возрастает [20]. Все же для накопления урана в осадках более благоприятны, вероятно, внутренние моря аридной зоны, так как для них характерны повышенные концентрации урана как в массе воды, так и в массе солей.

Уран в морских и океанических осадках. Большая часть урана, приносимого в растворенном состоянии реками с континентов, сравнительно быстро осаждается из морской воды. Хорошее представление об этом процессе дает сравнение миграции урана и натрия. Эти элементы близки по интенсивности выноса из коры выветривания, т. е. по значению коэффициента водной миграции (см. гл. 4). Для горных пород отношение натрия к урану составляет в среднем 10^4 (с учетом кларков этих элементов в литосфере). Если бы уран накапливался в гидросфере так же интенсивно, как натрий, который в общем слабо поглощается донными осадками, то отношение натрия к урану в морской воде было бы таким же, как в литосфере, -10^4 . В действительности это отношение в 300 раз больше и равно $3 \cdot 10^6$. Следовательно, в то время как значительная часть натрия,

принесенного реками, сохранилась в морской воде, значительная часть урана ушла в осадки и лишь незначительное количество этого элемента осталось в гидросфере.

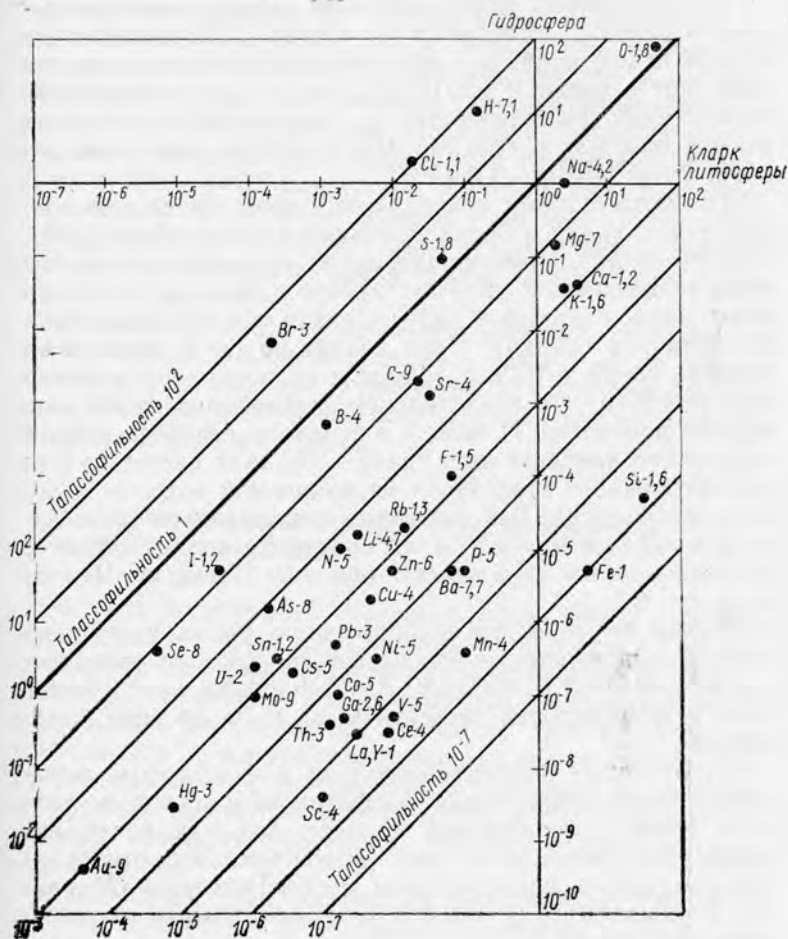


Рис. 14. Талассофильность элементов [158].

Сопоставляя содержание урана в реках ($1 \cdot 10^{-7}\%$) и Мировом океане ($3 \cdot 10^{-7}\%$), А. П. Виноградов рассчитал время пребывания урана в океанической воде, ко-

торое оказалось равным $1,2 \cdot 10^5$ лет * ($1 \cdot 10^8$ лет для натрия и $7,8 \cdot 10^3$ лет для алюминия) [44]. Эти данные говорят о средней скорости извлечения урана из морской воды: он переходит в океанические и морские илы намного быстрее натрия и намного медленнее алюминия.

В современных морях основная масса урана, приносимого реками, осаждается на шельфе; глубоководные осадки бедны ураном. Глубоководные глинистые осадки содержат в среднем $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ урана, что отвечает КК, равному 0,5. Илы открытых и внутриконтинентальных морей содержат в среднем $(1 \div 4) \cdot 10^{-4}\%$ урана, что соответствует КК 0,4—1,6 [103].

В окислительных условиях основным процессом концентрации урана в осадках является его сорбция [105], причем осадки, содержащие много органического вещества, обогащены и ураном. Однако таким путем возникают лишь кларковые (или близкие к ним) концентрации урана в осадках. Если в илах развита восстановительная среда с H_2S , а в воде и на поверхности ила — окислительная, то значительного накопления урана также не происходит. И только в условиях сероводородного заражения концентрация урана в осадках растет за счет его энергичного извлечения из наддонной воды (а в воде уменьшается). Все известные надкларковые концентрации урана в морских илах приурочены к бассейнам с сероводородным заражением (фиорды Норвегии, Черное море и т. д.).

Таким образом, на концентрацию урана в морских илах большое влияние оказывает содержание органического вещества в осадках. Эта тенденция прослеживается и на молодых (четвертичных) и на древних отложениях.

Уран может концентрироваться и фосфатным веществом. Накопление урана фосфатными илами представляет собой региональный процесс, так как почти все фосфориты обогащены этим элементом. Это относится как к крупным фосфоритовым месторождениям (Марокко, Флорида и др.), так и к непромышленным концентрациям фосфора.

* В расчете учитывалось абсолютное содержание урана в океане ($4,11 \cdot 10^{15}$ г) и речном стоке ($3,5 \cdot 10^{10}$ г). Последние расчеты Г. Н. Батурина дают значение $2 \cdot 10^5$ лет; более старые данные расходятся сильнее: от $6 \cdot 10^4$ до $6,5 \cdot 10^5$ лет [24].

Термодинамические расчеты показывают, что восстановление трикарбонатуранила до U(IV) в морской воде невозможно и, следовательно, первые этапы обогащения фосфатных илов ураном связаны с осаждением U(VI).

Содержание урана в океанических осадках зависит также от гидродинамики бассейна. Так, например, в зонах подъема глубинных вод у побережий материков создаются особо благоприятные условия для жизнедеятельности организмов (высокое содержание фосфора в воде и т. д.), в связи с чем здесь образуются илы, обогащенные органическим веществом и фосфатами — главными концентраторами урана. Илы в таких местах содержат $n \cdot 10^{-3}\%$ урана, фосфаты — до 10^{-3} — $10^{-2}\%$ [26].

Известковые илы могут быть и обогащены и обеднены ураном, однако основная масса карбонатных пород обеднена ураном.

Таким образом, при осадкообразовании уран связан с высокодисперсными глинистыми илами; он не накапливается в песчаниках, карбонатных и галогенных фациях. Важную роль в его концентрации играют органическое вещество и фосфаты.

Глава 9. РАДИОАКТИВНЫЕ СЕМЕЙСТВА ^{238}U И ^{235}U В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

В зоне гипергенеза отчетливо проявляется двойственный характер распределения продуктов распада урана, определяемый связью с родоначальниками радиоактивных семейств, с одной стороны, и влиянием индивидуальных миграционных свойств, с другой. Здесь мы встречаемся с многочисленными случаями отклонения от радиоактивного равновесия, в том числе с явлениями фракционирования изотопов ^{238}U и ^{234}U — одного из важных открытий последнего времени в области геохимии урана.

Природный уран состоит из трех изотопов ^{238}U , ^{235}U и ^{234}U , относительное содержание которых в смеси составляет соответственно 99,28; 0,71 и 0,006% [3]. Изотопы ^{238}U и ^{235}U входят в число долгоживущих первозданных изотопов, сохранившихся в процессе длительной эволюции земного вещества. Как и ^{232}Th , они являются родоначальниками радиоактивных семейств, объединяющих большую часть естественных радиоак-

тивных элементов. Изотоп ^{234}U — один из продуктов распада ^{238}U .

Радиоактивные семейства ^{238}U и ^{235}U представляют собой генеалогические ряды, в которых каждый последующий изотоп образуется из предыдущего в резуль-

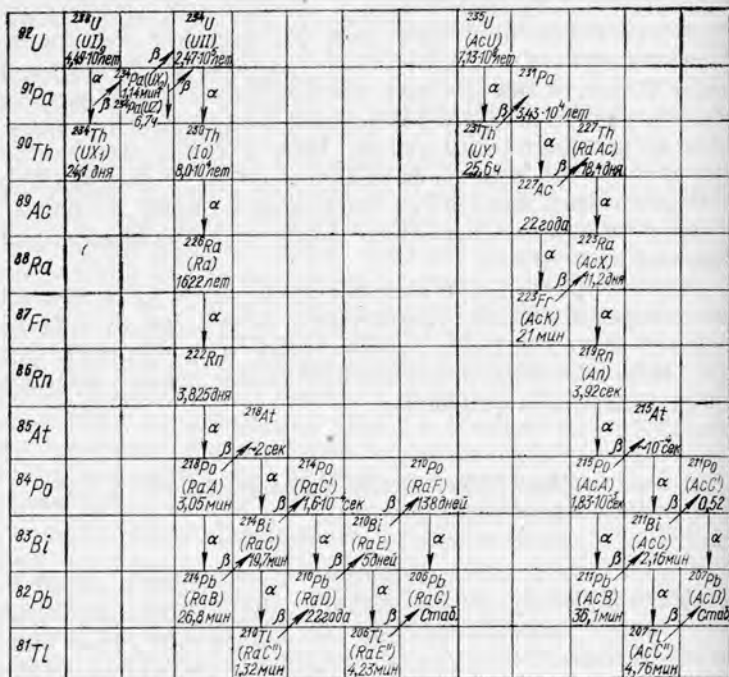


Рис. 15. Радиоактивные семейства ^{238}U и ^{235}U .

тате α - или β -превращения (рис. 15). Оба ряда заканчиваются стабильными изотопами свинца (соответственно ^{206}Pb и ^{207}Pb). Все промежуточные изотопы крайне неустойчивы и распадаются с периодами полураспада от первых сотен тысяч лет (^{234}U — $T=2,47 \times 10^5$ лет) до десяти тысячных долей секунды (^{214}Po — $T=1,6 \cdot 10^{-4}$ сек). Накопление их лимитируется наступлением состояния радиоактивного равновесия, при котором число атомов каждого изотопа, образу-

щихся в единицу времени, становится равным числу атомов, распадающихся за то же время.

В состоянии радиоактивного равновесия на каждый распад материнского изотопа приходится в среднем по одному распаду каждого дочернего изотопа. При этом число атомов каждого дочернего изотопа будет прямо пропорционально его периоду полураспада или соответственно обратно пропорционально константе распада λ , определяющей долю вещества, распадающегося в единицу времени. Отсюда следует, что отношение числа атомов двух любых членов радиоактивного семейства при достижении в последнем состоянии равновесия является постоянной величиной.

Радиоактивное равновесие между двумя генетически связанными изотопами практически (с точностью до 0,1%) достигается за время, примерно равное десятикратному периоду полураспада дочернего изотопа, а состояние полного равновесия в каждом из радиоактивных семейств наступает через промежуток времени, равный десятикратному периоду полураспада самого долгоживущего дочернего изотопа. Такими изотопами в семействах ^{238}U и ^{235}U соответственно являются ^{234}U ($T=2,47 \cdot 10^5$ лет) и ^{231}Pa ($T=3,43 \cdot 10^4$ лет). В тех случаях, когда миграционные процессы не изменяют соотношения между ^{238}U и ^{234}U , время, необходимое для достижения радиоактивного равновесия в семействе ^{238}U , равно десятикратному периоду полураспада ^{230}Th ($8,0 \cdot 10^5$ лет).

В природных образованиях состояние равновесия в радиоактивных семействах может наступить в том случае, если не влияют внешние факторы, которые могут изменить содержание одного или нескольких изотопов. Следовательно, системы, в которых происходят процессы радиоактивного распада, должны быть замкнутыми. Таким условиям с определенной степенью приближения отвечают многие древние хорошо сохранившиеся минералы и породы. Однако существование замкнутых систем в зоне гипергенеза противоречит самой ее сущности.

Основные факторы нарушения радиоактивного равновесия в радиоактивных семействах ^{238}U и ^{235}U

При большом разнообразии условий в зоне гипергенеза проявления эффекта разделения изотопов, входя-

щих в радиоактивные семейства урана, могут быть самыми различными. Однако роль отдельных членов радиоактивных семейств в этих изменениях не равноценна, что связано с различиями в их миграционной способности и ядерных свойствах, определяющих продолжительность жизни атомов.

В составе радиоактивных семейств урана кроме материнских изотопов можно выделить только пять изотопов, прямым или косвенным влиянием которых обусловлены наиболее серьезные нарушения равновесия в минералах и породах. В их число входят наиболее долговечные изотопы — ^{234}U , ^{230}Th , ^{231}Pa и ^{226}Ra , а также ^{222}Rn (радон), изотоп с небольшим периодом полураспада (3,82 дня), но проявляющий в некоторых случаях исключительно высокую подвижность. Значительно меньшую роль играют мало изученные ^{227}Ac и ^{210}Pb с периодами полураспада около 22 лет.

Влияние других изотопов на состояние радиоактивных семейств урана в минералах и породах, вероятно, ничтожно, хотя некоторые из них способны частично переходить в водную фазу. С этой точки зрения, эти радиоактивные изотопы достаточно отчетливо делятся на две группы.

В первую группу входят изотопы висмута (^{210}Bi), полония (^{210}Po), радия (^{223}Ra) и тория (^{234}Th , ^{231}Th и ^{227}Th) с периодами полураспада от 1 дня до 1 месяца. Все перечисленные изотопы, за исключением ^{231}Th , обнаружены в природных водах. При этом их содержание (в единицах активности) иногда значительно превышает содержание материнских изотопов, что свидетельствует о поступлении их из горных пород, а не об образовании непосредственно в водной фазе. Характерно, что некоторые из этих изотопов обладают весьма высокой миграционной способностью и обычно быстрее насыщают природные воды, чем соответствующие им более долгоживущие изотопы, например, ^{223}Ra ($T=11,2$ дня), быстрее, чем ^{226}Ra ($T=1622$ года), ^{234}Th ($T=24,1$ дня), быстрее, чем ^{230}Th ($T=8,3 \cdot 10^4$ лет) [238, 239]. Вполне логично ожидать, что это может приводить к некоторым нарушениям радиоактивного равновесия в твердой фазе, однако преобладающая часть атомов, очевидно, распадается до перехода во внешнюю среду. Например, предположение о равновесном соотношении ^{234}Th и ^{238}U в рудах и породах широко

используется в радиометрических методах определения урана и обычно не вызывает противоречий.

Вторую группу составляют изотопы с периодами полураспада, либо полностью исключаящими, либо крайне ограничивающими возможность их отделения от материнских изотопов. К их числу относятся изотопы таллия, астата, франция, висмута (кроме ^{210}Bi), полония (кроме ^{210}Po), изотопы свинца (^{211}Pb и ^{214}Pb), радона (актинон) и протактиния (^{234}Pa) с периодами полураспада менее 1 ч. Из перечисленных изотопов способность частично выделяться из минералов во внешнюю среду экспериментально установлена только для актинона, являющегося газом нулевой группы и занимающего поэтому несколько особое положение. В качестве спутников материнских изотопов изотопы данной группы могут присутствовать в водной фазе, а ^{218}Po (RaA), ^{214}Pb (RaB) и другие короткоживущие продукты, следующие в ряду распада за радоном, — и в воздухе.

Процессы разделения изотопов, входящих в состав радиоактивных семейств, существенно отличаются от процессов разделения стабильных элементов и их изотопов. Их своеобразие, вскрытое работами И. Е. Старика, В. В. Чердынцева и других исследователей, состоит в том, что они вызываются действием не только обычных физико-химических факторов, но и ядерных процессов, присущих радиоактивным элементам.

Влияние физико-химических факторов предопределяется присутствием в составе радиоактивных семейств урана изотопов элементов с порядковыми номерами от 81 до 92 и вследствие этого существенно отличающихся по своим свойствам. Среди продуктов распада урана кроме ^{234}U отсутствуют другие его химические аналоги. Поведение изотопов актиния, тория и протактиния, относящихся, как и уран, к группе актиноидов, в гипергенных условиях существенно отличается от поведения урана. Свойства Th (IV) близки к свойствам U (IV), но не U (VI), который в виде уранил-иона, как было показано выше, обладает особенностями, отличающими его от всех других элементов. Протактиний по химическим свойствам близок к элементам первой подгруппы V группы — ниобию и танталу. В целом эти изотопы отличаются от урана значительно более высокой «требовательностью» к условиям переноса. В еще

большей степени отличается от урана и других членов радиоактивных семейств радий, являющийся щелочно-земельным элементом и химически весьма схожий с барием. Особое место занимает радон, который в природной обстановке не образует химических соединений.

В свою очередь ядерные процессы, лежащие в основе образования радиоактивных семейств, определяют специфические условия нахождения атомов продуктов распада в минералах и возможность их избирательной миграции при отсутствии растворения минералов. Результаты многочисленных исследований показывают, что в капиллярах и других микронарушениях минералов, содержащих радиоактивные элементы, присутствует избыточное количество атомов продуктов распада по сравнению с количеством атомов — родоначальников радиоактивных семейств. Механизм обогащения продуктами распада микронарушений обычно объясняется поступлением вновь образующихся атомов за счет кинетической энергии отдачи, возникающей при α -распаде [196, 197, 239]. Атомы отдачи могут проходить в веществе минералов расстояние порядка 10^{-7} — 10^{-6} см, которое во много раз превышает размеры кристаллических ячеек.

П. И. Чалов [232] предложил несколько иное объяснение этого явления. Он предположил, что возникновение неравновесных соотношений изотопов в микронарушениях связано с образованием атомами отдачи структурных дефектов (пиков смещения) в кристаллической решетке минералов, представляющих собой области разупорядочивания атомов. Процесс как бы разделяется на две стадии — образование пиков смещения и перемещение части свободных атомов вместе с атомами отдачи из пиков смещения, прилегающих к поверхности микронарушений, в полости микронарушений. По мнению П. И. Чалова, такой механизм позволяет рассматривать во взаимосвязи весь комплекс изменений, происходящих в минералах в результате радиоактивного распада (в том числе присутствие в микронарушениях наряду с атомами продуктов распада атомов материнских изотопов. На этой основе хорошо объясняются некоторые эмпирические закономерности разделения радиоактивных изотопов, в частности, зависимость эффекта фракционирования ^{238}U и ^{234}U от степени рассеяния урана в твердой фазе.

Вопрос о последней зависимости нуждается в некотором пояснении. Как следует из лабораторных опытов [238, 209], уран, выщелоченный из урановых минералов, обычно не показывает значительных изменений изотопного состава. В то же время эффект разделения изотопов отчетливо проявляется (по наблюдениям в жидкой фазе) при выделении урана из слабоактивных минералов. На этом основании В. В. Чердынцев [239] выдвинул положение о качественном отличии процессов выделения изотопов урана из собственных и слабоактивных минералов, которое, однако, не может быть принято безоговорочно. Наиболее глубокое разделение изотопов урана в твердой фазе показывают не только породы и минералы, в которые уран входит в виде примеси, но и окислы урана. По нашим наблюдениям, относительная потеря ^{234}U из настурана и урановых черней, выполняющих трещины и образующих небольшие гнездообразные скопления в водоносных песчаниках, может достигать 70—75% (в минералах $\gamma = \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 0,25 \div 0,30$), что соответствует максимальному уровню, отмеченному когда-либо для природных объектов. Дефицит ^{234}U , бесспорно, обусловлен влиянием выщелачивания, так как избыток его обнаруживается в прилегающих участках песчаника с обильными выделениями гетита и гидрогематита. Близкие результаты ($\gamma = 0,41$) получили Рошолт с сотр. [293] для окислов урана из роллообразных залежей месторождения Паудер Ривер (шт. Вайоминг, США).

Итак, П. И. Чалов предполагает, что обогащение микронарушений дочерними изотопами происходит за счет пиков смещения, прилегающих к поверхности микронарушений. Однако при образовании таких пиков смещения атомы отдачи должны либо выходить в полости микронарушений, либо пересекать их. Вероятность того, что они задержатся в микронарушениях, заполненных водой, весьма велика. Высокая эффективность процесса разделения изотопов урана в описанных выше случаях, очевидно, объясняется широким развитием сети капилляров и значительными размерами последних.

Судьба атомов продуктов распада, попавших в дефектные участки минералов, зависит от многих факторов. Например, способность ^{234}U к изотопному обмену с родоначальниками радиоактивных семейств, под-

6. Вержденная экспериментально [208], очевидно, во многих случаях оказывает влияние на судьбу этого изотопа. Однако для значительной части атомов продуктов распада, в том числе и для атомов ^{234}U , потеря связи с кристаллической решеткой минералов является необратимой.

Своеобразным фактором разделения радиоактивных изотопов является отмеченная выше зависимость миграционной способности продуктов распада от константы распада. Различие в периодах полураспада также приводит к разделению членов радиоактивных семейств непосредственно в ходе миграционных процессов за счет «вымирания» более короткоживущих изотопов.

Благодаря взаимосвязанности членов радиоактивных семейств в природных образованиях изменение содержания какого-либо дочернего изотопа в той или иной мере сказывается на соотношении с родоначальниками семейств всех последующих изотопов. Влияние миграции долгоживущих изотопов на распределение короткоживущих изотопов не нуждается в дополнительном пояснении. Во многих случаях преимущественное выщелачивание ^{234}U служит причиной частичного разделения ^{238}U и иония (^{230}Th), не подкрепляемого более поступлением необходимого количества новых атомов. Рошолт [291] показал, что соотношение ^{226}Ra и ^{210}Pb в некоторых рудах изменяется в связи с потерей радона. Этот же автор [297] допускает, что избирательная сорбция ^{234}Th из ураноносных растворов может приводить к заметному обогащению пород, содержащих гидроокислы железа, изотопом ^{234}U . Однако эта модель вызывает возражения (см. гл. 16).

Все перечисленные факторы обычно проявляются в тесной взаимосвязи, дополняя или подавляя друг друга. При рассмотрении условий разделения изотопов ^{234}U и ^{238}U приходится учитывать возможность нахождения в природных объектах зоны гипергенеза двух групп атомов ^{234}U : 1) атомы, прошедшие через стадию миграции и отложившиеся в данном объекте вместе с атомами ^{238}U и ^{235}U ; 2) атомы, образовавшиеся в данном объекте после отложения урана. В некоторых работах [295] указанные группы атомов ^{234}U классифицируются соответственно как аллогенный и аутигенный ^{234}U . Из вышеизложенного следует, что только атомы

второй группы (аутигенный ^{234}U) могут находиться в ином энергетическом состоянии по сравнению с атомами ^{238}U и ^{235}U и преимущественно выщелачиваться из минералов.

Разделению ^{234}U и ^{238}U в процессах выщелачивания способствует преимущественный переход атомов аутигенного ^{234}U , попавших в капилляры, в состояние высшей валентности [233]. Шестивалентные фракции природных окислов урана обогащены изотопом ^{234}U , тогда как для четырехвалентного урана характерен не-

Таблица 12
Изотопный состав урана в разновалентных фракциях окислов урана [233]

Минерал	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$			$\gamma_{\text{U(VI)}}/\gamma_{\text{U(IV)}}$
	γ_{Σ}	$\gamma_{\text{U(IV)}}$	$\gamma_{\text{U(VI)}}$	
Настуран	$1,02 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,02$
	$1,00 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,02$
	$1,01 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,02$
	$0,97 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$	$1,29 \pm 0,02$
	$0,95 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,02$
	$0,86 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,02$
Урановая чернь	$0,78 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,02$
	$0,70 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,03$
	$0,78 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$	$1,43 \pm 0,04$
	$0,59 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,04$

достаток ^{234}U (табл. 12). Различие в изотопных сдвигах для разновалентных фракций часто достигает 40%. При внешнем окислении урана, содержащегося в его природных окислах, относительный избыток ^{234}U в шестивалентной фракции не увеличивается, а уменьшается и вообще исчезает при длительном воздействии окислителя, хотя доля U(VI) при этом возрастает [234].

Приведенные данные хорошо объясняют последовательность развития процессов разделения изотопов урана в природных условиях. По нашим наблюдениям, максимальный дефицит ^{234}U в разрушающихся урановых чернях создается уже на самой ранней стадии становления окислительной обстановки. В дальнейшем изотопное отношение урана (γ) в твердой фазе изме-

няется незначительно. Разделение изотопов урана практически не происходит при активном разрушении настурана и черной кислыми сульфатными водами, характерными для некоторых шахтных условий.

На выщелачиваемость изотопов тория и протактиния большое влияние оказывает их склонность к гидролизу. При низких концентрациях, обычных для природных условий, продукты гидролиза находятся, по-видимому, преимущественно в адсорбированном состоянии на стенках капилляров, и для того чтобы атомы этих элементов могли выщелачиваться, они должны перейти в катионную форму [200]. Поскольку это связано с растворением продуктов гидролиза, изотопы тория и протактиния значительно уступают в подвижности изотопам радия.

Специфические свойства изотопов тория — продуктов распада проявляются в том, что из урано-ториевых минералов они выщелачиваются в больших количествах, чем собственно торий [209]. Возможность отделения изотопов тория (прежде всего наиболее долгоживущего из них — иония) и протактиния от урана в процессах выщелачивания ограничивается тем, что их переход в раствор часто сопровождается растворением минералов.

Ионий, как и собственно торий, очевидно, мигрирует совместно с ураном только в кислых сульфатных средах при $pH < 3,5$ [253] и отделяется от него при нейтрализации растворов вследствие более легкой подверженности гидролизу. Торий, как и уран, способен образовывать легкорастворимые карбонатные комплексы, однако устойчивость ториевых комплексов много ниже, и для их образования требуется более богатая карбонатными ионами среда [253]. С этой точки зрения весьма характерно сравнительное поведение урана и иония в морской воде, в которой уран находится в форме карбонатного комплекса [100], а ионий преимущественно переходит в осадок, по-видимому, вследствие адсорбции на частицах осаждающегося материала [308, 113].

Существование негидролизованых ионов протактиния (Pa^{5+}) считается маловероятным даже в сильно-кислых средах [37]. Гидролиз сопровождается образованием многоядерных соединений, имеющих малую растворимость.

Как показывают результаты проведенных исследований [195, 201], радий в капиллярах обычно находится в форме двухвалентных катионов, преимущественно адсорбированных на стенках капилляров и в меньшей степени растворенных в капиллярной воде. Поэтому переход радия в выщелачивающий раствор определяется в основном десорбирующим действием катионов, присутствующих в растворе. Радий обычно легко выделяется из минералов и пород при воздействии катионов щелочных и щелочноземельных элементов, являющихся основными компонентами природных вод. Резкое уменьшение выщелачиваемости радия отмечается при избытке в растворе ионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , что связано главным образом с усилением адсорбционных явлений [195]. Некоторые авторы [239] допускают, что в окислительной среде радий и свинец могут связываться в микронарушениях урановых минералов в виде карбонатов и сульфатов. Низкая растворимость сульфатов радия и свинца является причиной их отделения от урана при растворении урановых минералов в кислых сульфатных средах [289].

Сочетание высокой миграционной способности и склонности к адсорбции, свойственное радю, придает своеобразие его взаимоотношениям в природных объектах зоны гипергенеза как с ураном, так и с ближайшим материнским изотопом — ионием. Указанные свойства радия в некоторых случаях приводят к крайней его обособленности, проявляющейся либо в избирательном осаждении на барите [194, 264], либо в практически полном отсутствии в некоторых гипергенных урановых минералах [238, 264].

Специфическим фактором разделения урана и радия при их совместной миграции являются биогенные процессы (см. гл. 3).

Среди изотопов свинца только радиоактивный изотоп ^{210}Pb обнаруживает почти столь же высокую, как у радия, способность выщелачиваться из урановых минералов в некоторых средах. У радиогенных изотопов ^{206}Pb и ^{207}Pb эта способность проявляется в значительно меньшей степени, что указывает на их более прочное положение в минералах. Экспериментальные данные показывают [95, 119], что основная масса радиогенного свинца в окислах урана находится в двухвалентном состоянии. Последний первоначально локали-

зуются в нарушенных участках кристаллической структуры, которые с течением времени могут восстанавливать кристаллическое строение вследствие самоотжима. Большая часть Pb (II) входит при этом изоморфно на место U (IV). Тем не менее несогласия в значениях возраста окислов урана, очевидно, связаны с потерей радиогенного свинца, сопровождающейся селективным выщелачиванием изотопа ^{206}Pb , в гипергенных условиях [141, 263]. Поскольку периоды полураспада ^{226}Ra и ^{222}Rn значительно больше периодов полураспада соответствующих изотопов в семействе ^{235}U , то предполагается, что в связи с их миграцией ^{206}Pb частично накапливается в межзерновых пространствах, откуда он затем выносится грунтовыми водами [263]. В процессах глубокого выветривания пород и окисления урановых месторождений соотношения изотопов урана и радиогенного свинца, обусловленные механизмом радиоактивного распада, постепенно полностью нарушаются.

Некоторые общие закономерности распределения радиоактивных изотопов в зоне гипергенеза

Разделение изотопов, генетически связанных с ураном, обусловлено в основном процессами их водной миграции. Поэтому о некоторых общих тенденциях геохимической истории радиоактивных семейств урана в зоне гипергенеза можно судить на основании данных о распределении различных изотопов в гидросфере, прежде всего в водах поверхностного стока и Мирового океана.

В настоящее время факт, что явления гипергенной миграции урана почти всегда сопровождаются частичным разделением его изотопов, не вызывает сомнений. Значения γ в речных водах для различных районов мира существенно отличаются, очевидно, в связи с изменением состава дренируемых пород, но в целом, как правило, значительно повышены. По оценке В. В. Чердынцева [239], среднее значение γ для вод речного стока составляет 1,20—1,25 или несколько более.

После работ Тербера [303, 304], впервые указавшего на наличие избытка ^{234}U в кораллах и океанической воде, получено множество свидетельств того, что изо-

топы урана находятся в океане в неравновесном соотношении. Данные по разным районам океана показывают хорошее совпадение значений γ , которое в настоящее время принято считать равным в среднем 1,15 [285]. Однако не ясно, какая часть избыточного ^{234}U обусловлена поступлением его с континентов, так как донные отложения во многих районах океана характеризуются наличием заметного дефицита ^{234}U [302].

Количество иония в океанической воде не превышает 2% количества, равновесного с растворенным ^{238}U [197]. Относительное его содержание несколько повышается в устьях крупных рек. Ионий-урановое отношение в речных водах в целом несколько выше, чем в океанической воде, и обычно лежит в пределах 0,02—0,20 [88, 240, 262]. В некоторых реках Восточной Сибири, в удалении от океана, Н. А. Титаева [216] нашла это отношение равным 0,26—0,54, а в горных реках США оно изредка превышает 1,0 [305]. Разница в относительном содержании иония и урана в водах рек и океана связана с малым временем пребывания иония в океанической воде (очевидно, не больше 35—50 лет) [276]. Ионий, поступающий с континентов и образующийся непосредственно в океане при распаде ^{234}U , интенсивно увлекается в донные отложения [16, 282].

Значительный дефицит иония по отношению к урану в водах речного стока указывает на общую тенденцию к нарушению радиоактивного равновесия в приповерхностной зоне континентов в сторону избытка иония. Однако, как отмечает И. Е. Старик [197], недостатку иония в океане почти количественно соответствует избыток его в донных осадках. Свыше 98% иония от равновесного его количества с ураном найдено в поверхностных слоях осадков.

Вопрос о сравнительном поведении радия (^{226}Ra) в процессе поступления радиоактивных изотопов в гидросферу до сих пор не решен. Некоторые авторы [199, 247] считают, что радий поступает в океан в больших количествах, чем уран. Однако такое предположение, базирующееся в основном на данных о преимущественной выщелачиваемости радия из минералов, на наш взгляд, переоценивает миграционную способность этого изотопа. В речных водах радий-урановое отношение колеблется в очень больших пределах, причем

радиоактивное равновесие может быть значительно нарушено как в одну, так и в другую сторону [216, 305]. Тем не менее преобладает тенденция к недостатку радия до равновесия с ураном, а в некоторых районах недостаток радия проявляется устойчиво в значительных размерах. Например, в водах рек Эстонской ССР радий-урановое отношение не превышает 0,25 [17], а в реках Японии оно в среднем равно 0,34 при колебании в отдельных случаях от 0,19 до 0,95 [287].

Хотя радий справедливо относят к числу подвижных элементов с коэффициентами водной миграции более 1,0 [158], наблюдения показывают, что в его поведении иногда проявляются свойства малоподвижных элементов. Например, по данным Н. А. Титаевой [216], в поверхностных водах Южной Якутии коэффициенты водной миграции радия изменяются от 0,54 до 2,80. Коэффициенты водной миграции урана (^{238}U) и иония для этих же условий соответственно равны 1,1—1,4 и 0,28. Понижение подвижности радия объясняется влиянием адсорбционных процессов. Характерно, что даже в самых неблагоприятных условиях радий все же более подвижен, чем ионий.

Из сказанного следует, что радиоактивные изотопы выносятся с континентов в гидросферу в неравновесном соотношении, отвечающем схеме: $^{234}\text{U} > ^{238}\text{U} > ^{226}\text{Ra} > ^{230}\text{Th}$ (^{231}Pa). Однако этот процесс в связи с влиянием фактора времени, по всей вероятности, не приводит к заметному преобладанию (дефициту) того или иного изотопа в приповерхностной зоне континентов. Разумеется, это не исключает возможности значительного нарушения радиоактивного равновесия в отдельных ландшафтах, слоях или участках пород.

Радиоактивные изотопы в процессах изменения коренных пород

Изучению состояния радиоактивных семейств урана в горных породах долгое время практически не уделялось внимания. Положение несколько изменилось после сообщения Ларсена и Фейра [116], что из изверженных пород часть урана легко выщелачивается, вследствие чего он не всегда находится в равновесии со своими дочерними продуктами. Тем не менее до сих

пор исследования в этой области носят эпизодический характер.

По данным А. Я. Крылова и Л. Я. Атрашенок [110], в выветрелых породах Антарктиды отмечается небольшой избыток радия по отношению к урану, который составляет в среднем около 5% для гранитоидов и около 11% для гнейсов. Радиогеохимическое изучение гранитоидов Центрального Тянь-Шаня показало [198], что как в свежих, так и в выветрелых образцах, взятых с поверхности, отклонения от равновесного соотношения урана и радия лежат в пределах погрешностей анализов ($\pm 10-12\%$), но для выветрелых разностей намечается тенденция к относительному обогащению радием. В делювии гранитов избыток радия по отношению к урану достигает 77—117%.

К сожалению, опубликовано очень мало работ, в которых обсуждается распределение других долгоживущих изотопов. Рошолт с сотрудниками [294] проследили изменение изотопного состава урана в профиле коры выветривания гранитов Коппер Маунтин (шт. Вайоминг, США). По их данным, в свежих гранитах на глубине 15 м от поверхности соотношение между ^{234}U и ^{238}U с погрешностью до 1% отвечает состоянию равновесия. В то же время для всех выветрелых разностей гранитов характерен дефицит ^{234}U от 8 до 23%, причем в наибольшей степени он проявляется в слабо измененных породах. Последнее, очевидно, свидетельствует о том, что значительная часть легкоподвижного урана выщелачивается из пород на начальной стадии их изменения. По сообщению Ричардсона [290], граниты Конвея (шт. Нью-Хемпшир, США) в близповерхностной зоне обеднены ^{234}U до 15%.

Миграция ^{234}U , очевидно, никогда не происходит изолированно от других изотопов урана, и нарушение равновесия между ^{234}U и ^{238}U связано с изменением валового содержания урана в породе. Интересные данные на этот счет содержатся в работе Н. Г. Сыромятникова и Э. И. Ивановой [212], посвященной комплексному изучению массива аляскитовых гранитов Ортау (Центральный Казахстан). Авторы установили, что в поверхностной зоне массива закономерно проявляется недостаток ^{234}U по отношению к ^{238}U от 18 до 46%. Максимальный недостаток ^{234}U характерен для крупно- и среднезернистой разностей гранитов ($\gamma =$

$=0,52 \div 0,65$). В свою очередь для всех проб гранитов отмечается нарушение радиоактивного равновесия в сторону недостатка ^{238}U до 50% (в среднем около 35%) по отношению к ионию и радью. Содержание иония и радия в частных пробах различается не более чем на 10—20%, а по совокупностям проб, характеризующих отдельные участки или зоны, на 5—10%. По расчетам авторов, в последние 50 тыс. лет из поверхностной зоны массива Ортау вынесено около 40% ^{238}U и около 60% ^{234}U , и первичное распределение урана в гранитах более достоверно устанавливается по радью, чем по ^{238}U .

В последнем случае очень малую подвижность наряду с ионием обнаруживает радий. Обратная закономерность установлена В. В. Викторовым и др. [40] в гранитоидах Северного Казахстана. Полученные ими данные указывают на тенденцию к некоторому обеднению радием поверхностных выходов гранитов. Однако в этом случае, как подчеркивают авторы, использовались только относительно свежие образцы. Отсюда можно сделать вывод, что поведение радия определенным образом связано со степенью дезинтеграции пород. Очевидно, радий предпочтительно выщелачивается лишь из пород, слабо измененных процессом выветривания. В выветрелых породах его подвижность уменьшается в связи с увеличением роли адсорбционных явлений.

В процессе выветривания изверженных пород определенную подвижность приобретают радиоактивные изотопы, не только связанные с породообразующими минералами, но и заключенные в акцессорных минералах. По имеющимся данным, дефицит ^{234}U по отношению к ^{238}U в отдельных образцах циркона достигает 9—20% [239, 266]. Л. В. Комлев и К. С. Иванова [10] указали на тенденцию к обеднению радием монацитов (в отдельных случаях до 10—16%) из различных комплексов докембрийских пород Украины.

Данных о распределении радиоактивных изотопов в осадочных породах накоплено также очень мало. В связи с выявлением гамма-аномалий на нефтеносных структурах одно время предполагалось, что по контуру нефтяных месторождений происходит отложение и накопление радия, приносимого водами из глубины. Однако исследования, проведенные на отдель-

ных месторождениях СССР [18], не подтвердили гипотезу об особой роли радия. Нарушения радиоактивного равновесия между радием и ураном в породах нефтеносных структур, наблюдающиеся в отдельных случаях, вполне объяснимы обычным влиянием поверхностных процессов.

Условия, благоприятные для перераспределения радиоактивных изотопов, обычно возникают на выходах водопроницаемых горизонтов осадочных пород на поверхность. Так, по данным В. В. Чердынцева с сотрудниками [241], в красноцветных песчаниках татарского яруса перми, слагающих борт долины р. Вятки, отмечен дефицит ^{234}U по отношению к ^{238}U порядка 10%, указывающий на вынос части урана из этих отложений. Нами выявлены значительные нарушения радиоактивного равновесия в песчаных горизонтах ряда артезианских бассейнов. Поскольку эти изменения, обусловленные инфильтрацией кислородсодержащих вод в осадочную толщу, тесно связаны с процессами экзогенного рудообразования, они будут рассмотрены отдельно (см. гл. 16).

Уран, выщелачиваемый подземными водами из пород любого состава и генезиса, почти всегда в той или иной степени обогащен изотопом ^{234}U [86—88, 209, 211, 238, 239]. По данным Н. Г. Сыромятникова [209, 211], относительный избыток ^{234}U в водах закономерно из-

Таблица 13
Значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в водах горных пород для различных регионов Казахстана [211]

Регион	Водовмещающие породы					
	граниты	эффузивы			осадочные	метаморфические
		кислые	средние	основные		
Южный	3,0—4,50 (3,50)	—	—	—	—	—
Центральный	2,31—4,60 (3,20)	2,50—5,50 (2,72)	—	—	1,20—2,30 (1,73)	1,50—1,70 (1,60)
Северный	1,80—5,10 (2,14)	2,50—3,60 (3,10)	—	—	0,80—3,60 (1,75)	1,20—3,40 (2,04)
Северо-восточный	2,45—4,01 (3,00)	3,34—4,20 (3,64)	1,52—2,27 (1,88)	0,93—1,28 (1,12)	0,92—3,10 (1,40)	1,40—2,14 (1,71)

Примечание. В скобках приведены средние значения γ , вычисленные с учетом количества проб по отдельным массивам.

меняется с переходом от изверженных пород к осадочным и метаморфическим, а среди изверженных пород — от кислых к основным (табл. 13).

Для вод гранитов значения γ обычно лежат в интервале 2,50—4,0 при максимальных колебаниях от 1,8 до 5,1. Средние значения γ по отдельным гранитным массивам и отдельным регионам варьируют в пределах 2,8—3,6. Примерно в такой же степени обогащены изотопом ^{234}U воды, связанные с кислыми эффузивами. Для вод вулканогенных пород среднего состава характерен существенно более низкий уровень изотопного сдвига ($\gamma=1,5\div 2,2$, в среднем, вероятно, около 1,9). Еще более низкие значения γ (порядка 0,93—1,28) отмечены для вод, связанных с вулканокластическими образованиями основного состава. Воды осадочных и метаморфических пород по средним значениям γ (примерно 1,6—1,9) сходны с водами средних эффузивов. Однако для вод осадочных пород характерны значительно большие колебания частных значений γ (от 0,8 до 3,6).

Данные Н. Г. Сыромятникова, безусловно, не исчерпывают всех случаев. Вариации γ в водах изверженных пород могут существенно выходить за указанные выше пределы [239]. Нами, например, показано [86], что в некоторых водах, связанных с кварцевыми порфирами, содержание ^{234}U по отношению к ^{238}U может быть повышено в 7—9 раз. Однако данные, приведенные в табл. 13, очевидно, достаточно верно отражают общую тенденцию изменения изотопного состава урана в зависимости от характера омываемых пород.

В настоящее время причины различий изотопного состава урана при выщелачивании его из пород находят только самое общее объяснение. Увеличение выщелачиваемости ^{234}U обычно в определенной степени параллелизуется с увеличением коэффициента эманирования образцов [209]. Последний, как известно, можно рассматривать в качестве мерила развитости капиллярной сети. При одинаковых условиях выщелачивания ^{234}U степень разделения изотопов урана должна зависеть от относительной доли атомов материнского изотопа, находящихся в породе в наиболее подвижной форме. Сравнение соответствующих характеристик некоторых разностей измененных изверженных и осадочных пород показывает, что их сочетание более благоприятно для

разделения изотопов урана при выщелачивании из изверженных пород (табл. 14).

Таблица 14
Выщелачиваемость ^{234}U и ^{238}U из горных пород [209]

Образцы	Число проб	Содержание урана, %	Коэффициент эманирования, %	Коэффициент выщелачивания урана*, %	γ вытяжки
Изверженные породы	15	$(1,5 \div 11) \cdot 10^{-4}$	15—45	0,5—7,5	2,1—3,8
Осадочные породы	21	$(1 \div 10) \cdot 10^{-4}$	10—20	1,0—25,0	1,2—2,4
Аксессуарные и пегматитовые минералы	6	0,07—0,6	0,5—1,3	0,05—0,5	1,0—1,5

* Выщелачивание производилось 1%-ным раствором Na_2CO_3 .

При анализе причин вариаций изотопного состава урана в природных водах большое значение приобретает правильная оценка условий питания водоносных комплексов. Следует иметь в виду, что обнаружение значительных изотопных сдвигов ($\gamma = 2,5 \div 3,0$ и более) в водах осадочных толщ предгорных и межгорных артезианских бассейнов может указывать на гидравлическую связь с близлежащими массивами изверженных пород.

В комплексе нарушений радиоактивного равновесия, сопровождающих процессы гипергенного изменения горных пород, явлениям фракционирования изотопов урана принадлежит особое место. Определив закономерности проявления этого эффекта, геохимики обрели не только важный поисковый признак, но и источник дополнительной информации об условиях обогащения природных вод ураном. Его использование уже принесло определенные успехи в познании условий и времени формирования некоторых рудных аккумуляций урана экзогенного происхождения (см. гл. 16). Кроме того, по мере накопления данных о масштабах разделения изотопов урана в породах становится понятным влияние, которое может оказывать этот фактор на общее состояние радиоактивного семейства ^{238}U .

При длительном изменении пород в условиях медленно развивающейся эрозии, возможно, именно изотопные сдвиги урана определяют средний уровень нарушений равновесия между ионием и последующими продуктами распада, с одной стороны, и ^{238}U , с другой, в верхних горизонтах коры выветривания.

Роль иония в эволюции неравновесных изотопных отношений, возникающих в процессах взаимодействия подземных вод с породами, определяется его склонностью оставаться в продуктах изменения пород, как это можно было видеть на примере гранитного массива Ортау. Ионий более подвижен, чем ^{232}Th , однако в водах горных пород радиоактивное равновесие обычно нарушено в сторону резкого его недостатка по отношению к изотопам урана. По нашим наблюдениям [74], содержание иония в хлоридно-сульфатно-натриевых водах окисленных песчаников не превышает 7% (в некоторых случаях менее 1%) количества, равновесного с растворенным ^{238}U , независимо от содержания солей. Аналогичные результаты получены Тербером [305] для песчаников Уэлл Арч (шт. Юта, США). В водах изверженных пород ионий-урановое отношение изменяется в более широком диапазоне, но в большинстве случаев, вероятно, не превышает 0,10—0,20 [88, 209]. Весьма высокие значения этого отношения (до 5,5) были найдены только для вод, связанных с зонами редкометальной минерализации [238]. Причиной такого необычного нарушения радиоактивного равновесия, возможно, явилась низкая растворимость урансодержащих минералов этих зон.

Таким образом, ионий выступает в качестве регулятора, определяющего скорость уменьшения в измененных породах избытка радия и других продуктов распада, создаваемого при частичном выносе изотопов урана, и соответственно накопления их в почвах, рыхлых континентальных отложениях и других объектах аккумуляции урана (в семействе ^{235}U подобную же роль выполняет, очевидно, ^{231}Pa , распадающийся, однако, с большей скоростью). При этом распределение иония и радия в профиле коры выветривания может быть существенно различным.

Вопросы, касающиеся закономерностей распределения радия и радона в водах горных пород, неоднократно обсуждались в связи с проблемами радиогид-

рогеологических поисков урана, поэтому нет необходимости на них здесь останавливаться.

Радиоактивные изотопы в процессах изменения урановых месторождений

При гипергенном изменении урановых месторождений создаются весьма благоприятные условия для разделения радиоактивных изотопов. Это, в свою очередь, приводит к важным в практическом отношении следствиям. С одной стороны, нарушения радиоактивного равновесия в рудных телах в некоторых случаях создают трудности для эффективного использования количественных радиометрических методов в процессе разведочно-эксплуатационных работ. С другой стороны, миграционные процессы приводят к образованию ореолов рассеяния продуктов распада, которые, как и ореолы рассеяния урана, могут быть использованы в качестве индикаторов уранового оруденения. При этом для поисков могут использоваться не только закономерности распределения отдельных изотопов (например, радия и радона), но и изменения количественных соотношений изотопов одного или разных элементов, входящих в состав радиоактивных семейств.

Для зон окисления молодого возраста обычно характерно сочетание нарушений, связанных с разными стадиями преобразования первичного оруденения, и нарушений, возникающих при взаимодействии подземных вод с окисленными рудами. В большинстве случаев во вторичных минералах происходят сложные процессы, при которых наряду с накоплением продуктов распада имеет место их выщелачивание. Вследствие этого в рудных телах обычно создается чрезвычайно сложное распределение радиоактивных изотопов, однако не следует считать состояние совершенно хаотичным.

Нами показано [85], что характер нарушений равновесия в значительной степени зависит от минералогического типа зоны окисления. К аналогичным выводам пришли также авторы других работ [235, 236].

На месторождениях с силикатно-слюдковыми зонами окисления в связи с преобладанием щелочной среды возникают условия, благоприятные для разделения изотопов урана [236]. Из рис. 16 видно, что среди оста-

точных черней значительную часть составляют разно-сти, существенно обедненные изотопом ^{234}U . Соответственно вторичные минералы, в составе которых преобладает уранофан, частично обогащены ^{234}U . Вместе с тем смещение изотопного отношения урана в сторону дефицита ^{234}U характерно и для некоторых разно-

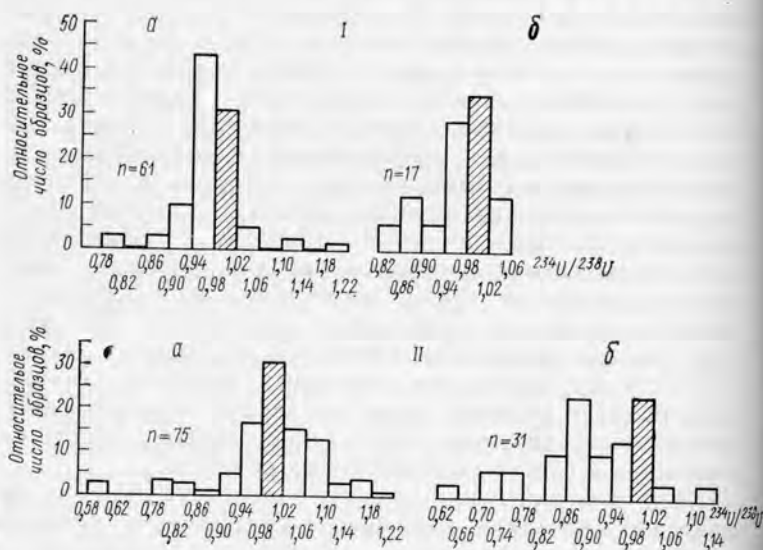


Рис. 16. Изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в минералах урановых месторождений со слюдковой (I) и силикатно-слюдковой (II) зонами окисления [236]:

a — переотложенные минералы; б — остаточные черни; n — число проанализированных образцов. Штриховкой выделена область, отвечающая равновесному отношению изотопов урана.

стей вторичных минералов. Предполагается, что последнее связано с влиянием процессов выщелачивания после образования этих минералов [236]. Однако соответствие нижних пределов дефицита ^{234}U в остаточных чернях и вторичных минералах позволяет сделать вывод, что по крайней мере частично этот эффект обусловлен развитием вторичных минералов непосредственно по оксидам урана (см. рис. 16).

Благодаря медленному развитию процессов щелочного выветривания преобразование настурана в остаточные черни, обычно сопровождающееся выносом

урана, часто не приводит к возникновению избытка иония, так как последний успевает распасться. Распад иония вслед за выносом ^{234}U нередко приводит к дефициту иония по отношению к ^{238}U в остаточных чернях. Последние, как правило, существенно обедняются радием.

В характере соотношений между ураном и ионием в остаточных чернях и силикатах урана нередко наблюдается своеобразный параллелизм [135, 235]. В тех случаях, когда остаточные черни несут избыток иония по отношению к урану, силикаты урана также преимущественно обогащены ионием. Остаточным черням, обедненным ионием, соответствуют силикаты урана с таким же характером радиогеохимических изменений. Недостаток радия до равновесия с ионием и ураном часто отмечается как в силикатах, так и в слюдках. При этом силикаты урана гораздо менее склонны к потере радия, чем слюдки.

В работе [235] отмечается факт относительного обогащения некоторых образцов слюдок и силикатов урана радием по сравнению с ионием и ураном. Такой тип взаимоотношений радиоактивных изотопов в окисленных минералах пока не находит удовлетворительного объяснения.

На месторождениях со слюдковыми зонами окисления характер нарушений радиоактивного равновесия существенно меняется в связи с возрастанием роли кислых растворов. Влияние последних проявляется прежде всего в уменьшении эффекта разделения изотопов урана [236]. В составе остаточных черней в этом случае больший удельный вес приобретают равновесные разности, а среди вторичных минералов практически отсутствуют минералы, заметно обогащенные изотопом ^{234}U (см. рис. 16). Изотопный состав урана некоторых вторичных минералов, вероятно, непосредственно унаследован от остаточных черней.

На месторождениях рассматриваемого типа обычно отчетливо проявляется эффект относительного обогащения остаточных черней ионием, а в зоне циркуляции кислых сульфатных вод также радием по сравнению с ураном. На месте разрушенных окислов урана, как правило, сохраняются остаточные скопления иония и радия, связанные преимущественно с гидроокислами железа.

Соотношения между ураном и ионием в слюдках и регенерированных чернях на месторождениях разных районов изменяются в значительных пределах, отражая в определенной степени возрастные различия зон окисления. Регенерированные черни, попадая в окислительные условия, подвергаются радиогеохимическим изменениям в такой же степени, как и остаточные.

Нарушения радиоактивного равновесия, связанные с выщелачиванием радия из слюдок, наблюдаются чаще и проявляются более отчетливо, чем в силикатно-слюдковых зонах окисления. Количество радия, выщелачиваемого из отенита и карнотита, нередко достигает 50%, а в отдельных случаях 70—80% количества, отвечающего состоянию равновесия с ураном. Значительные потери радия менее характерны для торбернита. На некоторых месторождениях средние значения радий-уранового отношения для отенита и торбернита различаются в 2 раза [235].

Месторождения со слюдково-лимонитовыми и лимонитовыми зонами окисления по радиогеохимическим особенностям можно разделить на две группы.

К первой группе относятся месторождения, характеризующиеся повышенным содержанием сульфидов железа в рудных телах и низкими значениями рН циркулирующих в них растворов. Благодаря высокой агрессивности среды, в которой происходит окисление и разрушение урановой минерализации, эффект разделения изотопов урана практически не имеет места. При выносе урана в зону цементации и за пределы рудных тел радий сохраняется в остаточных ореолах, и содержание его в нижней части зоны окисления обычно эквивалентно содержанию урана, ранее присутствовавшего здесь. По нашим наблюдениям на одном из рудопроявлений, приуроченном к пиритизированным углисто-кремнистым сланцам, радиоактивное равновесие в нижней части зоны окисления нарушено в сторону избытка радия по отношению к ионию, так как последний частично выносился кислыми сульфатными водами.

Ко второй группе относятся месторождения, приуроченные к породам с нормальным содержанием сульфидов железа и преобладанием в связи с этим щелочных условий среды. Такие условия, например, характерны для многих месторождений, связанных с

кластическими осадочными породами. В этом случае, как уже отмечалось выше, разрушение окислов урана сопровождается преимущественным выщелачиванием ^{234}U . Хотя глубокому разделению изотопов урана иногда препятствует быстрое вовлечение регенерированных черней в новый цикл разрушения, зона цементации таких месторождений обычно несколько обогащена ^{234}U (см. гл. 16). Ионий и радий сохраняются в зоне окисления. В зоне цементации месторождений обеих групп радиоактивное равновесие нарушается в сторону избытка урана. При этом соотношение урана и иония на месторождениях второй группы обычно характеризуется очень малой изменчивостью, тогда как соотношения урана и иония с радием подвержены изменениям благодаря развитию процессов миграции радия.

Значительная часть радия, выщелоченного из урановых минералов, обычно очень быстро вновь переходит в твердую фазу благодаря склонности его к адсорбции. Многочисленные данные [135, 229, 235] показывают, что на месторождениях с самым разнообразным составом рудовмещающих пород наблюдается закономерное увеличение радий-уранового отношения в бороздовых, штуфных и валовых пробах по сравнению с образцами чистых урановых минералов. Важным фактором, ограничивающим миграционные возможности радия в зонах окисления, является наличие таких сорбентов, как гидроокислы железа и марганца и особенно глинистые минералы.

В рудных телах, характеризующихся прерывистым или неравномерным распределением урановых минералов, обычно наблюдается обогащение радием безрудных участков и участков с относительно бедными рудами. Таким образом, проявляется тенденция к выравниванию концентрации радия в рудах, полному достижению которого, очевидно, препятствует лишь наличие предельной выщелачиваемости радия из минералов. Важным следствием этого является некоторое уменьшение радиоактивной контрастности руд.

Последняя закономерность свидетельствует о том, что миграция радия направлена в сторону убывания его концентрации и в определенной степени, очевидно, подчиняется законам диффузии. В пользу этого свидетельствует также тот факт, что рудные тела,

приуроченные к проннаемым породам и сложенные минералами, способными терять радий, как правило, окружены радиевыми ореолами. Характерно, что перемещение радия может происходить и в отсутствие гравитационной влаги, как, например, в пористых глинах на месторождениях с урансодержащими скелетными остатками ископаемых рыб.

Благодаря склонности радия к адсорбции влияние его миграции на соотношение урана и радия в рудных телах зависит от мощности последних. Наиболее отчетливо эта зависимость проявляется на месторождениях, связанных с песчаниками. Обычно участки с мало-мощным оруденением характеризуются наименьшими значениями радий-уранового отношения (часто 0,40—0,50). Последнее постепенно возрастает с увеличением мощности оруденения до 0,8—1,2 м, при дальнейшем увеличении мощности остается практически постоянным.

Радий образует ореолы рассеяния меньших размеров, чем уран. Поэтому в настоящее время считается, что изучение поведения радия в ореолах рассеяния имеет для поисков второстепенное значение. Это мнение, вероятно, не лишено оснований в отношении водных ореолов рассеяния радия, хотя фактические данные позволяют считать, что повышенное содержание в природных водах радия одновременно с ураном и радоном может указывать на близость уранового оруденения. Вместе с тем в связи с накоплением данных о биогенной миграции радия и возрождением биогеохимического метода поисков урана на новой теоретической основе детальное исследование закономерностей формирования радиевых ореолов рассеяния в рыхлых отложениях приобретает важное значение. В работе [136] показано, что часть радия, выщелоченного из верхних частей рудных зон, попадает в растения, а затем с опадом возвращается в почвенные растворы, частично закрепляясь в почвах, элювиально-делювиальных образованиях и коре выветривания. Таким образом, происходит эпигенетическое «надстраивание» вторичных ореолов в рыхлом покрове и создаются условия для выхода ореолов радия на дневную поверхность.

Важное поисковое значение радиевых ореолов в рыхлых отложениях отмечается в работе [102] на при-

мере трех месторождений урансодержащих твердых битумов. Одно из них приурочено к палеозойским сланцам и песчаникам и расположено в горно-таежном районе с крутизной склонов 15—25° (табл. 15).

Таблица 15

Изменение радий-уранового отношения в близповерхностной зоне месторождения урансодержащих твердых битумов [102]

Глубина взятия образцов, см	Состав пород	Ra/U
0—25	Лесные почвы, неактивный слой	—
25—50	Мелкая щебенка сланцев, погребенный растительный слой	До 6,0
50—100	Зеленовато-серые, буроватые обломки сланцев	—
100—150	Черные порошковатые битумы	2,0—3,0
150—200	Желто-бурые железненные обломки сланцев	1,2—1,5
200	Основание делювиального слоя	0,4—0,6
>200	Битумы в коренных породах	0,8—0,9

По мере удаления от рудных тел радиоактивное равновесие в рудном делювии постепенно смещается в сторону радия. Наиболее удаленные аномалии являются, по существу, чисто радиевыми и локализируются в погребенном растительном слое на глубине 0,2—0,5 м.

Радон в водных ореолах рассеяния прослеживается на меньшие расстояния, чем уран. Радоновые аномалии часто имеют нерудную природу, так как в повышенных концентрациях он может находиться в водах коры выветривания гранитов и зон дробления тектонических нарушений. Однако, если радон в повышенных количествах находится в урансодержащих аномальных водах, это несомненно, указывает на присутствие в породах урановых руд. Летучесть радона не позволяет использовать его как индикаторный изотоп в поверхностных водотоках, но в водопроявлениях в горных выработках, источниках и скважинах использование радона в качестве дополнительного поискового признака дает хорошие результаты [75].

Работы Н. Г. Сыромятникова [209] пробудили интерес к использованию для поисков урана изотопов

урана, радия и тория. Величина γ оказывается разной в водах, дренирующих изверженные, осадочные и метаморфические породы и урановые месторождения различных типов (рис. 17). В водах, дренирующих

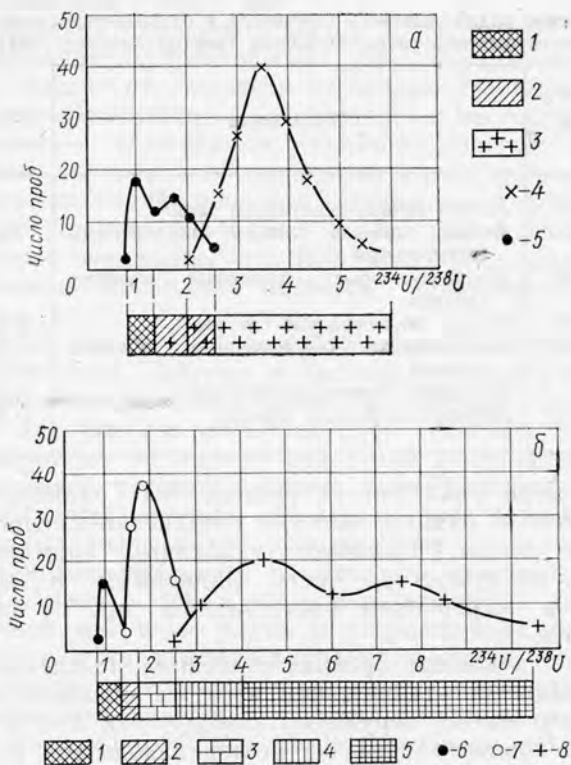


Рис. 17. Отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в водах [209]:

a — воды изверженных пород и ореолы рассеяния связанных с ними урановых руд: 1 — рудные воды; 2 — ореольные (или бедных руд); 3 — воды изверженных пород (фоновые); 4 — воды гранитов и кислых эффузивов; 5 — воды урановых руд; *б* — воды осадочных и метаморфических пород и ореолы рассеяния связанных с ними урановых руд: 1, 2 — соответственно рудные и ореольные (или бедных руд) воды собственно урановой минерализации; 3 — воды пород (фоновые); 4, 5 — соответственно ореольные и рудные воды урановых руд (метасоматических и урано-фосфорных) с дисперсным первичным распределением урана; 6 — воды собственно урановых руд; 7 — воды осадочных и метаморфических пород; 8 — воды гидротермально-метасоматических U—Mo и U—P руд.

эндогенные урановые месторождения жильного типа, заключенные в изверженных породах, изотопное отношение урана обычно ниже, чем в водах собственно изверженных пород (иногда оно приближается к равновесному значению). В водах, связанных с метасоматическими урано-молибденовыми и урано-фосфорными рудами, это отношение значительно больше единицы и нередко равно 5,0 и более. Нами совместно с Р. Г. Кудряшовой [86] показано, что в процессе циркуляции подземных вод через рудные тела гидротермальных месторождений жильного (штокверкового) типа изотопное отношение урана отчетливо понижается. Низкие значения γ зафиксированы на расстоянии до 80 м от рудных тел и, по-видимому, сохраняются значительно дальше по направлению движения потока. Полученные результаты позволяют надеяться, что изотопный метод можно успешно использовать для поисковых целей и, в частности, для выявления слепых рудных тел в пределах полей известных месторождений.

В работе [209] также рассматривались возможности использования для поисков урана отношений $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ (MsTh_1), $^{226}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ (AcX) (табл. 16).

Таблица 16
Значение изотопных отношений в водах [209]

Воды	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$		$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$		$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	
	явно аномальные	явно фоновые	явно аномальные	явно фоновые	явно аномальные	явно фоновые
Воды изверженных пород	1—1,5	≥ 3	≥ 2	$\leq 0,5$	> 20	< 1
Воды осадочных и метаморфических пород	≥ 5	Не выделены	≥ 2	$\leq 0,5$	> 20	< 1

Таким образом, изучение изотопных отношений позволяет отбраковывать ложные гидрохимические аномалии, отмеченные высоким содержанием урана и радия. Изучение изотопных отношений может быть успешно использовано и для оценки урановых аномалий в рыхлых отложениях [210].

**ГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА****Глава 10. ПОНЯТИЕ О ГЕОХИМИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Под геохимией рудного месторождения предлагается понимать историю концентрации и рассеяния элементов на его территории. Геохимия экзогенного уранового месторождения включает в себя следующий комплекс вопросов, который в общей форме частично был рассмотрен в предыдущих главах.

Кларк концентрации элементов в рудах, ореолах, породах и минералах (КК). Этот геохимический параметр долгое время не использовался при изучении рудных месторождений. Вместе с тем, как было показано нами, кларки и кларки концентрации во многом определяют содержание элементов в рудоносных растворах, способ их осаждения, способность к самостоятельному минералообразованию, число минералов данного элемента и многие другие особенности поведения элементов, важные для образования месторождения. Поэтому при изучении урановых месторождений необходимо учитывать кларки урана и его спутников и кларки их концентрации. Именно в этих величинах исследователь должен искать причину многих особенностей рудообразования и химического состава руд.

Формы нахождения элементов. Наряду с изучением минеральной формы нахождения элементов важно знать и рассеянные формы (см. гл. 2). Для некоторых экзогенных урановых месторождений рассеянная дисперсная форма нахождения урана в рудах имеет большое значение.

Очень характерна эта форма для первичных и вторичных ореолов рассеяния. Для урана и его спутников желательны рассчитывать «геохимический баданс» —

определять относительное количество разных форм нахождения элемента в рудах и ореолах (самостоятельные минеральные виды, изоморфные примеси, адсорбированные ионы, органо-минеральные соединения и т. д.).

Парагенные ассоциации элементов. Выявление парагенной ассоциации элементов, характерной для данного минерала, руды, месторождения, рудного пояса (провинции), составляет одну из важнейших задач геохимии рудных месторождений.

Для каждого рудного месторождения помимо парагенной ассоциации элементов в рудах и ореолах следует выделять и запрещенные ассоциации, примером которых может служить уран и вольфрам в инфилтрационных экзогенных урановых месторождениях.

Типы геохимических процессов (обстановок) месторождения. Следует различать современные и древние геохимические обстановки.

Современные геохимические обстановки определяют миграцию элементов в тех урановых месторождениях, которые образуются или разрушаются в настоящее время. При их изучении огромное значение приобретают гидрогеохимические исследования, которые необходимо проводить сопряженно с литогеохимическими. Это позволит понять, как образуются и разрушаются рудные минералы.

Такая увязка позволила разобраться в генезисе некоторых экзогенных урановых месторождений. Результаты исследований изображают на картах и профилях, где указывают классы геохимических обстановок в породах и состав вод [22].

Большинство рудных месторождений представляет собой трехфазную систему: кроме твердой и жидкой они содержат и газообразную фазу. Газы играют огромную роль в образовании и разрушении месторождений; особенно это относится к таким типоморфным газам, как кислород, углекислый газ, сероводород, углеводороды. Характеристика современной геохимической обстановки месторождений обязательно должна включать данные о газах.

Во многих урановых месторождениях содержатся органические вещества (хотя бы рассеянные), сульфиды и другие соединения, которые служат источником энергии для микроорганизмов. Поэтому воды экзоген-

ных месторождений часто являются ареной деятельности микроорганизмов, выполняющих важные геохимические функции. Напомним, что многие реакции, ранее считавшиеся чисто химическими, в действительности, являются биогеохимическими: их механизм связан с деятельностью бактерий. Это в значительной степени относится к процессам окисления сульфидов, осаждению урана на восстановительном барьере и т. п. Поэтому изучение современной геохимической обстановки урановых месторождений должно включать в себя анализ органического вещества и микробиологические исследования.

Изучение геохимической обстановки на месторождениях распространяется не только на рудное тело, но и на первичные и вторичные ореолы, а для сравнения и на вмещающие породы. Поэтому необходимо исследовать геохимический ландшафт на участке рудного месторождения — его почвы, коры выветривания, континентальные отложения, растения, воды, атмосферу. Это позволит расшифровать условия формирования вторичных ореолов и наметить рациональный комплекс геохимических методов поисков месторождений (литохимический, биогеохимический и т. д.), районировать территорию по условиям поисков (см. гл. 7).

Отработка месторождения коренным образом изменяет его естественную геохимическую обстановку. На участке рудного поля создается искусственная геохимическая обстановка со своеобразными условиями миграции химических элементов. Так, при отработке сульфидно-урановых руд к ним поступает кислород воздуха, в шахтных водах появляется серная кислота, которая разъедает металлические предметы, а при водоотливе уничтожает растительность в районе рудника. Сернокислые воды растворяют многие металлы, с чем связана потеря части запасов на месторождениях.

Одним из новых прогрессивных способов добычи руд является подземное выщелачивание. Эта технология также приводит к резкому изменению геохимической обстановки на месторождении.

Искусственная геохимическая обстановка на месторождении должна стать объектом специального исследования, составлять предмет рудничной геохимии. Рудничный геохимик должен следить за оптимальным геохимическим режимом отработки, предотвращать неже-

лательные последствия водоотлива сильноокислых вод, обеспечивать охрану природы в районе рудника и здоровье людей.

Изучая минеральные ассоциации в породах и рудах, газово-жидкие включения в минералах, химический состав пород и руд, можно восстановить и древние геохимические обстановки.

Геохимические барьеры. Концентрации элементов на месторождениях — руды, рудные минералы и т. д. — следует рассматривать как проявление определенных барьеров и анализировать их с этих позиций. Следует изучать современные и древние геохимические барьеры, явления совмещения и наложения барьеров, выявлять характерные для барьеров парагенные ассоциации элементов.

Геохимическая зональность месторождений. Геохимические обстановки и барьеры в пределах месторождения образуют закономерный ряд, который для сингенетических месторождений называют геохимической фациальной зональностью (ряд геохимических фаций, включающих рудную фацию), а для эпигенетических месторождений — эпигенетической геохимической зональностью, включающей рудную зону.

Установление геохимической зональности месторождения (фациальной или эпигенетической) является одной из важных задач геохимии месторождений. Анализ этой зональности необходим для выяснения генезиса месторождений; зональность имеет и поисковое значение. Нередко на одном месторождении развито несколько зональностей, накладывающихся друг на друга.

Первичные и вторичные ореолы рассеяния. Эти ореолы служат самостоятельными объектами исследования при изучении геохимии урановых месторождений. Геохимическая характеристика ореолов урана и его спутников включает в себя те показатели, которые были приведены выше: кларки концентрации, форма нахождения, парагенные ассоциации, геохимические барьеры, зональность и т. д. Изучению ореолов уделяется большое внимание в прикладной геохимии, для их характеристики используется ряд количественных параметров. Исследование ореолов должно проводиться на общегеохимическом фоне, т. е. с учетом современной и древних геохимических обстановок. Сопоставление ореола данного элемента с геохимической зональностью месторож-

дения позволяет установить причины формирования ореолов.

Важную информацию несут не только ореолы, но и такие участки, в которых рудный процесс привел к выносу элементов — резкому уменьшению их содержания. Подобные «отрицательные ореолы» — зоны выщелачивания — также должны стать предметом систематического геохимического исследования, использоваться на практике в качестве самостоятельного поискового признака.

Историческая геохимия урановых месторождений и провинций. Геохимическая обстановка в ходе формирования месторождения не остается постоянной; ее изменения оказывают влияние на рудообразование. Сформированное месторождение может на длительное время «законсервироваться» в земной коре, но оно может и разрушиться в результате процессов окисления и эрозии с образованием вторичных ореолов рассеяния и т. д. Все это позволяет говорить об исторической геохимии месторождения, под которой мы понимаем историю миграции и концентрации химических элементов на месторождении, рассмотренную на фоне его геологического развития. Каждый этап геологического развития месторождения должен получить геохимическую характеристику, а геохимические черты месторождения получить обоснование в его геологической истории. При историко-геохимическом анализе необходимо рассмотреть эволюцию основных геологических факторов и дать им геохимическую интерпретацию. К числу таких факторов мы относим климат и тектонику, производными от которых являются рельеф, палеогидрогеологические и литолого-фациальные условия. Огромное значение имеет возраст изучаемых процессов в связи с необратимой эволюцией Земли и жизни. Так, например, иные окислительно-восстановительные условия в докембрии определяли и иные условия экзогенного уранового рудообразования в то время (см. гл. 17).

Геохимическое изучение месторождения позволяет наметить различные этапы его развития, например, смену восстановительных процессов окислительными, кислых — щелочными и т. д. Однако часто эти процессы не связывают с конкретными этапами геологической истории. Для восстановления исторической геохимии месторождения необходимы совместные исследования геохи-

миков и геологов, осмысливание с геохимических позиций данных структурного анализа, геоморфологии, палеогеографии, исторической геологии.

Сказанное об исторической геохимии конкретного месторождения может быть распространено и на изучении исторической геохимии рудных провинций, поясов, артезианских бассейнов.

В понятие «историческая геохимия месторождения» мы включаем также историю разрушения месторождения, образования вторичных ореолов рассеяния. Эти процессы характеризуются большой сложностью и многоэтапностью, они должны изучаться с позиций геохимии ландшафта. Около 50% территории рудных районов СССР характеризуются длительной и сложной геохимической историей ландшафтов и кор выветривания; формирование ореолов рассеяния во многих из них началось сотни миллионов лет назад. При геохимических поисках в этих районах необходимо учитывать геохимическую историю разрушения месторождений. Эта история — теоретическая основа методики поисков по вторичным ореолам.

Генезис месторождения и геохимические основы прогнозирования. В теоретическом отношении итогом исследования месторождения является выяснение его генезиса. Это комплексная проблема, в решении которой участвуют исследователи всех направлений геологической науки, в том числе и геохимии.

Важнейшая практическая задача геохимических исследований заключается в установлении поисковых признаков: геохимик должен сказать, где следует искать месторождение. Особенно важно установить поисковые признаки для месторождений, не имеющих выхода на земную поверхность. Поиск таких месторождений, как известно, представляет одну из основных задач геологической службы СССР. Удачный пример прогнозирования на геохимической основе представляет собой опыт изучения и поисков экзогенных эпигенетических месторождений урана. Их изучение привело к разработке в СССР эпигенетической теории генезиса руд, которая кратко изложена в последующих главах. На основе этой теории были разработаны поисковые признаки, которые позволили обнаружить урановые месторождения, не имеющие выхода на поверхность. Именно этот практический результат явился окончательным под-

тверждением правильности эпигенетической теории.

Геохимические основы методики поисков. Геохимические исследования должны также ответить на вопрос, как надо искать месторождения. Здесь главное значение приобретают геохимические методы поисков по первичным и вторичным ореолам. Данные о геохимических обстановках, парагенных ассоциациях, геохимических барьерах, исторической геохимии позволяют выяснить условия образования ореолов, объяснить их размеры, форму, интенсивность, контрастность и т. д. На этой основе строится рациональная методика геохимических поисков. Для решения данного вопроса проводится районирование территории по условиям геохимических поисков на основе геохимии ландшафта (см. гл. 7).

При глубинных поисках для выявления и оценки аномалий необходимо использовать геохимию гипергенных эпигенетических процессов [156].

Геохимические исследования не только позволяют наметить рациональный комплекс поисковых методов, но и дифференцировать каждый метод в зависимости от ландшафтно-геохимических условий района.

В результате геохимических исследований должны быть даны также рекомендации по разведке и отработке месторождений.

В качестве общего вывода следует отметить, что геохимическое изучение урановых месторождений должно проводиться в тесном контакте с другими геологическими дисциплинами — геологией рудных месторождений, стратиграфией, тектоникой, литологией, минералогией, геоморфологией, гидрогеологией, т. е. на широком общем геологическом фоне. Только такой подход способен привести к результатам научной и практической ценности.

Глава 11. ТИПЫ ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

По соотношению времени образования рудной минерализации и стадий формирования и преобразования вмещающих пород все экзогенные месторождения урана можно разделить на три класса: 1) сингенетические; 2) экзодиагенетические и 3) эпигенетические (табл. 17).

Классы, группы и типы экзогенных месторождений урана

Классы и группы	Подгруппы и типы	Геологические и гидрогеологические условия локализации	Геологический и геохимический контроль руд	Элементы — спутники урана	Эпохи рудообразования
Сингенетические (осадочные)	1. Ураноносные черные сланцы	Шельфовые и прибрежные части эпиконтинентальных морских бассейнов	Литолого-фациальный контроль. Рудные фацции характеризуются восстановительными условиями образования и обогащены химически активными осадителями урана	V, Mo, Ni, Co, Cu, W, Sn	Древние, главным образом нижнепалеозойские
	2. Ураносодержащие фосфориты			P, TR	
	3. Органогенно-фосфатные отложения			P, TR, Mo, Fe, S, Zn, Ni, Cu и др.	Кайнозойские
	4. Ураноносные торфяники и бурые угли			Горизонты безнапорных или слабонапорных вод в малых межторных впадинах и речных долинах. Краевые зоны внутриматериковых бассейнов	
Экзодиагнетические					

Продолжение табл. 17

Классы и группы	Подгруппы и типы	Геологические и гидрогеологические условия локализации	Геологический и геохимический контроль руд	Элементы — спутники урана	Эпохи рудообразования
Экзодиагенетические	5. Ураноносные сероцветные аллювиальные глины и суглинки	Горизонты безнапорных или слабонапорных вод в малых межгорных впадинах и речных долинах. Краевые зоны внутриконтинентальных бассейнов	Слабопроницаемые пласты и линзы с органическим веществом в водоносных горизонтах	Малохарактерны	Молодые, преимущественно кайнозойские
	6. Месторождения в аллювиально-пролювиальных пестроцветях		Руды в сероцветных песках и алевролитах с растительными остатками, контроль оруденения окислительно-восстановительной границей, сменной красных, зеленых и серых пород	Se, Co, Pb, Cu (P, Mo)?	Фанерозойские (известны с девона)

Классы и группы	Подгруппы и типы	Геологические и гидрогеологические условия локализации	Геологический и геохимический контроль руд	Элементы—спутники урана	Эпохи рудообразования
Эпигетические	Выделяются 2 подгруппы и 6 типов (7—12), см. табл. 18	Области питания водонапорных систем в равнинных, предгорно-равнинных и крутых межгорных впадинах. Зоны инфильтрации по разломам в массивах кристаллических пород	Выклинивание зон пластового и трещинного окисления и оглеения, восстановительные и глеевые барьеры, окислительно-восстановительная геохимическая зональность	Mo, Se, V, Cu, Re, Pb и др.	Кайнозойские, вплоть до современных, мезозойские, и возможно, и более древние
	<p>13. Урано-битумные месторождения в красноцветных формациях</p> <p>17. Урано-битумные месторождения в сероцветных терригенных толщах и известняках</p>	Очаги древней разгрузки водонапорных систем в сводах, крыльях и периклинальных замыканиях эродированных антиклинальных поднятий второго и более высоких порядков, соляных и нефтесоносных куполов	Скопления окисленных битумов в пронизанных породах и в зонах разломов, проявления восстановительного эпигенеза и экзогенной аргиллизации (обеления). Пиритизация. Восстановительная эпигенетическая зональность, контролируемая разрывными нарушениями	Mo, Y, Ni, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, As, Sb, F, Sn, Hg и др.	Мезокайнозойские
	А. Инфильтрационные				
	Б. Анагенные				

Сингенетические месторождения

К этому классу месторождений относятся ураноносные морские черные сланцы, урансодержащие фосфориты и органогенно-фосфатные отложения — глины с обогащенными ураном костными остатками рыб. Отличительной особенностью сингенетических месторождений можно считать малый кларк концентрации урана, не превышающий 100 и лишь в исключительных случаях достигающий 300 [22], и отсутствие в рудах собственно урановых минералов. Основная масса урана находится в тесной ассоциации с химическими активными компонентами породы — органическим веществом и фосфатами.

Д. Я. Суражский отмечает [207], что урансодержащие породы морского происхождения, независимо от принадлежности их к той или иной разновидности, характеризуются несколькими общими для них чертами: а) обилием органического вещества, фосфатов кальция или того и другого вместе; в урансодержащих сланцах, глинах и тонкозернистых песчаниках, кроме того, отмечается повышенное содержание дисульфидов железа — пирита, марказита и пр.; б) низким содержанием или полным отсутствием карбонатов Са и Mg; в) незначительной мощностью по сравнению с формациями, отложившимися в такой же промежуток времени.

Отличительная особенность сингенетических месторождений урана — литолого-фациальный контроль распределения руд и отсутствие околорудных изменений во вмещающих породах (если не считать аутигенных минералов, образующихся на ранних стадиях диагенеза: пирита, карбонатов, фосфатов и пр.).

Ураноносные черные сланцы. Их представителями являются квасцовые сланцы Швеции, битуминозные сланцы формации Чаттануга (США) и др. Это преимущественно нижнепалеозойские отложения: по мере развития земной коры накопление урана в морских илах затухало [65, 79, 165, 242].

Под влиянием процессов гумификации ископаемые растительные остатки обладают сильными восстановительными свойствами уже на ранних стадиях захоронения. Это создает возможность концентрации урана из морской воды в осадках, обогащенных органическим веществом, уже на стадии седиментации. Однако непо-

средственное осаждение урана в виде гидрата окиси $U(IV)$ из морской воды не происходит; накопление его в ураноносных черных сланцах, очевидно, происходило на стадии раннего диагенеза, когда уран переходил в осадок из иловых растворов и убыль его в растворе постоянно компенсировалась за счет диффузии из наддонного слоя. При этом малая скорость накопления осадков обуславливала длительность рудного процесса, что является обязательным условием формирования ураноносных черных сланцев. Возможно, что эти руды формировались на шельфе в зонах подъема глубинных вод.

Содержание урана грубо пропорционально содержанию органического вещества. По Мак-Келви и др. [133], наиболее богаты ураном стяжения, линзы или тонкие пропластки почти чистого битума. Анализ 787 проб ураноносных черных сланцев из различных месторождений показал коэффициент корреляции $\lg C_C - \lg C_U = +0,89$ [27].

Ураносодержащие фосфориты. Месторождения данного класса известны во многих районах земного шара в отложениях различного возраста — от венда до кайнозоя [68, 132].

Накопление урана в фосфоритах при осадкообразовании обычно не превышает 2—10 кларков. Так, фосфориты Марокко содержат 0,01—0,06% U , Алжира, Туниса и АРЕ — 0,001—0,015% [273]. Фосфаты и фосфатсодержащие сланцы Англии содержат 0,01—0,1% U_3O_8 , фосфатные породы пермской формации Фосфория (США) — до 0,035% U . Все исследователи отмечают обратную корреляцию между содержанием урана в фосфоритах и количеством $CaCO_3$.

Органогенно-фосфатные отложения. Особым типом промышленных сингенетических месторождений урана являются глины с ураносодержащими скелетными остатками ископаемых рыб. Глины формировались в условиях резковосстановительной среды и характеризуются высоким содержанием мельниковита (5—10%). Остатки скелетов и чешуя рыб местами составляют 50—80% массы породы. Уран содержится в костных остатках, ему сопутствуют повышенные концентрации TR , S , Mo , Cu , Zn , Ni [207]. Генезис этих месторождений во многом загадочен, в частности, не ясны причины столь значительного накопления железа в глинах.

Экзодиагенетические месторождения

Большую группу составляют месторождения урана, названные Е. А. Головиным месторождениями экзодиагенеза и отнесенные им к классу эпигенетических [22]. Однако многочисленность их и специфичность условий образования позволяют выделить эти месторождения в самостоятельный класс. Необходимость этого диктуется двумя обстоятельствами. Первое — это то, что поступление и концентрация урана в этих месторождениях начинаются по существу еще на стадии седиментации и могут продолжаться (в зависимости от гидрогеологических условий) длительное время, захватывая и стадии диагенеза и эпигенеза. Таковы, например, условия образования урановых скоплений в современных и погребенных торфяниках, отложениях речных террас и русел и малых бессточных межгорных впадин. Второе — это отсутствие или же весьма слабое проявление контроля руд эпигенетической зональностью и окслорудными изменениями вмещающих пород (в отличие от эпигенетических месторождений, где этот контроль проявлен ярко и является важным поисковым признаком).

Главная черта месторождений экзодиагенеза — контроль оруденения скоплениями захороненных остатков растительности или же геохимической зональностью, сформировавшейся в породах в результате гумификации и углефикации этих остатков на стадии диагенетического преобразования. По геохимическим особенностям образования Е. А. Головин выделяет две наиболее характерные группы месторождений этого типа: а) месторождения в болотных и аллювиальных отложениях с органическим веществом и б) месторождения в аллювиально-пролювиальных пестроцветах.

Месторождения в болотных и аллювиальных отложениях с органическим веществом (типы 4 и 5). К этой группе относятся ураноносные торфяники и бурые угли, а также руды в аллювиальных песчано-глинистых отложениях. Осадителями урана здесь являются преимущественно захороненные растительные остатки. Локализацию оруденения и форму рудных тел в большинстве случаев определяют современные или же не очень древние (преимущественно третичные и четвертичные) геоморфологические и гидрогеологические условия. Часто накопление урана в нижних горизонтах происхо-

дит при продолжающемся наращивании отложений [22]. Существенную роль в образовании руд могут играть также колебания уровня грунтовых вод.

Примером этой группы месторождений может служить описанная В. И. Данчевым и др. [67] межгорная впадина, выполненная кластическими осадками третичного возраста с многочисленными рудопроявлениями

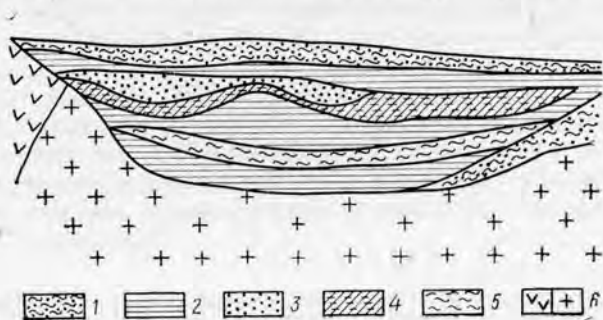


Рис. 18. Схематический разрез рудоносного погребенного торфяника:

1 — суглинки; 2 — глины; 3 — пески; 4 — рудный торф; 5 — мергель; 6 — кристаллические породы фундамента.

и промышленными залежами. Уран здесь отлагался в прослоях аллювиальных и аллювиально-озерных осадков, обогащенных органическим веществом, и представлен чернями, гидронастураном и дисперсной формой в органическом веществе. Содержание урана коррелируется с восстановительной емкостью (ΔEh) пород, количеством органического углерода и сульфидов. Спутниками урана являются Си и Мо в небольших количествах. Околорудные изменения во вмещающих породах отсутствуют. В песчано-алевритовых породах уран отлагался на стадии диагенеза, в песчаниках и гравелитах — позднее, на стадии экзодиагенеза и даже частично эпигенеза, что дало основание В. И. Данчеву назвать это месторождение «полигенным».

Вторым примером может служить погребенный ураноносный торфяник третичного возраста (рис. 18). Рудоносным торф является только на площадях, примыкающих к массиву гранитондов. Содержание урана в торфе составляет $n \cdot 10^{-2}\%$, минералы урана отсутствуют. Предполагается, что уран выщелачивался подзем-

ными и поверхностными водами из разрушавшихся гранитов и, восстанавливаясь, отлагался в торфе. По геологическим условиям процесс этот во времени относится к стадии диагенеза третичной свиты.

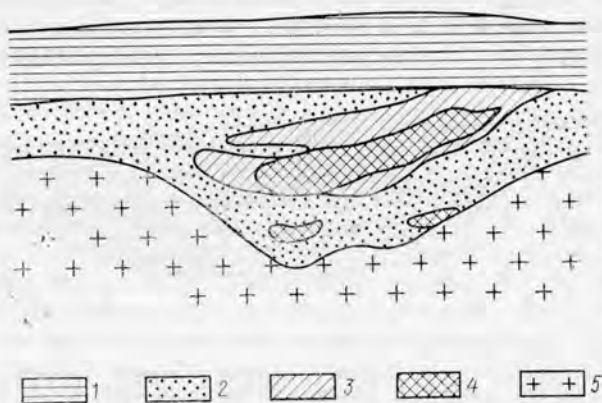


Рис. 19. Схематический разрез рудной залежи в древнем русле:

1 — глина; 2 — пески; 3 — пески с прослоями углистых глин; 4 — то же, рудные; 5 — кристаллические породы фундамента.

Схема локализации одного из рудопроявлений урана в аллювиальных отложениях древнего русла, перекрытых более молодыми глинами, показана на рис. 19. Урановая минерализация приурочена к углистым пескам с прослоями глин. Урановые минералы отсутствуют; уран в дисперсной форме ассоциирует с растительным веществом. Околорудные изменения пород также не наблюдаются. Судя по тому, что руды равновесные (по U/Ra), предполагается, что уран был отложен в период литификации и диагенеза аллювиальных отложений, до перекрытия их пластом глин.

Месторождения в аллювиально-пролювиальных пес-троцветах. Эти месторождения характеризуются локализацией оруденения в линзах, гнездах и пластах первично-сероцветных отложений, расположенных среди красноцветов [22, 179]. По возрасту эти месторождения могут быть как молодыми, так и древними. В рудоносных отложениях эпигенетическая зональность обычно наблюдается. Однако в них отмечаются некоторые эпи-

генетические изменения и минеральные новообразования, сопутствующие оруденению, которые свидетельствуют о ранних преобразованиях осадков на стадии экзодиагенеза. К подобным новообразованиям в среднедевонских пестроцветных молассах относят гематит и гематитсодержащий ломонит в цементе серых пород [22]. Примером месторождения, относящегося к описанной группе, может служить месторождение в горах Мечек [15]. Урановая минерализация здесь локализована в отдельных пластах большой протяженности или линзах серых и зеленых пород, заключенных в красноцветных осадках. Тонковкрапленный уранинит и другие окислы урана ассоциируют с кобальтином, никелином, халькопиритом, сфалеритом. Уран встречается и в красных аркозовых песчаниках по контактам с серо-зелеными породами. Околорудные изменения вмещающих пород отсутствуют.

Эпигенетические месторождения

Месторождения этого класса характеризуются двумя признаками: 1) явным разрывом времени формирования рудовмещающих пород и времени образования наложенной на них урановой минерализации; 2) приуроченностью последней к нормальным осадочным породам. К этому классу относятся многочисленными и разнообразными по геологическим и гидрогеологическим условиям месторождения, имеющие большое значение в сырьевых ресурсах урана всего мира.

Характерная черта эпигенетических экзогенных месторождений урана — геохимическая зональность, формирующаяся в породах в процессе образования месторождений и при участии подземных вод. Геохимическая сущность этой зональности — изменение окислительно-восстановительных условий и рН в системе вода — порода.

Главными факторами, определяющими геохимические черты эпигенетической зональности, являются условия циркуляции рудообразующих растворов (подземных вод) и их состав, с одной стороны, и вещественный состав пород и заключенных в них осадителей урана, с другой. Эпигенетические экзогенные месторождения урана описаны во многих литературных источниках и особенно детально в монографии группы авторов [22].

Гидрогеологические условия образования эпигенетических месторождений. Если учитывать не только вертикальную, но и площадную изменчивость гидрогеологических условий в верхней части земной коры и напорный характер подземных вод, то для рассмотрения гидрогеологических условий целесообразно пользоваться понятием «водонапорная система», которое предложил А. М. Овчинников [150]. Водонапорная система представляет собой комплекс водоносных пластов или трещинных зон, объединенных условиями питания, напора, стока или разгрузки и определяемых геологоструктурными условиями. Водонапорная система может подразделяться на несколько гидродинамических и гидрогеохимических зон.

В каждой водонапорной системе можно выделить зоны интенсивного, замедленного и весьма замедленного водообмена, а также области питания, транзита и разгрузки подземных вод.

Если гидродинамическую и геохимическую зональность подземных вод верхней части земной коры рассматривать с точки зрения условий миграции различных рудных элементов и в первую очередь урана, то можно отметить, что наиболее интересные геохимические обстановки имеют место в областях питания и в очагах разгрузки водонапорных систем.

В истории гидрогеологического формирования артезианских бассейнов выделяют, как известно, седиментационный (элизионный) и инфильтрационный этапы. На первом этапе движение вод происходит благодаря выдавливанию их из уплотняющихся пород в скелетные коллекторы. На втором этапе движение вод создается вследствие инфильтрации атмосферных и поверхностных вод в водоносные породы и за счет гидростатической и, частично, геостатической нагрузок. На инфильтрационном этапе происходит раскрытие артезианских бассейнов, распространяющееся от областей питания, которые являются поднятиями, в глубь бассейна. Разрастание этих поднятий сопровождается постепенным раскрытием все более глубоких водоносных комплексов [122]. Экзогенное эпигенетическое рудообразование происходит на инфильтрационных этапах развития артезианских бассейнов.

В областях питания активно развиваются окислительные процессы, выщелачивание различных элементов

из пород, рассеяние этих элементов или же последующее отложение в зонах перехода от условий интенсивного водообмена к замедленному. Вблизи областей питания в системе вода — порода формируются контрастные геохимические обстановки, что является важным положительным фактором для развития процессов вторичного накопления многих рудных элементов, в особенности урана. В этих зонах образуются геохимические барьеры, связанные со сменой окислительных условий на восстановительные, усилением сорбционных процессов и др.

Условия, благоприятные для рудообразования, создаются также в очагах разгрузки водонапорных систем. В зависимости от напоров и глубины вскрытия пластов к очагам разгрузки могут подходить воды из различных зон — интенсивного, замедленного или весьма замедленного водообмена. По мнению А. М. Овчинникова, эти очаги должны рассматриваться как своеобразные природные геохимические лаборатории, в которых происходит смешение разных геохимических сред (с различными Eh , pH , T и др.) и создаются условия, благоприятные для формирования залежей различных полезных ископаемых [15].

Если, развивая далее идею А. М. Овчинникова, рассмотреть геохимические условия, характерные для разных очагов разгрузки и связанных с ними рудообразующих процессов, то можно увидеть, что возможность образования залежей тех или иных полезных ископаемых находится в тесной зависимости от геохимической обстановки в очаге разгрузки. Так, например, месторождения нефти и газа локализуются в очагах затрудненной или же внутренней разгрузки, т. е. в подземных гидравлических пьезоминимумах, в условиях полной изоляции от атмосферы [219]. Месторождения серы образуются в очагах разгрузки сероводородных вод высокой концентрации в результате окисления сероводорода аэробными бактериями. Эти месторождения возникают при смешении сильновосстановительной сероводородной среды со слабоокислительной. В результате смены восстановительных условий на окислительные происходит отложение железных руд из железосодержащих восходящих вод. С изменением pH среды и дегазации в очагах разгрузки связано отложение карбонатных осадков — травертина, туфа и пр.

Образование гидротермальных полиметаллических и урановых месторождений могло происходить, по всей видимости, как во внутренних, так и во внешних очагах разгрузки, несколько более раскрытых, чем месторождения серы. Можно предположить, что рудообразующие растворы отлагали свои полезные компоненты при участии факторов, обусловленных влиянием атмосферы.

Эволюция подобных очагов разгрузки в аспекте геологического времени происходит в направлении постепенного затухания гидравлических напоров, вследствие чего в них происходит смена напорного восходящего движения вод нисходящим, инфильтрационным. Соответственно изменяется и геохимическая обстановка в очаге разгрузки. По мере затухания гидравлических напоров вод глубоких горизонтов и вовлечения в сферу разгрузки вод вышележащих комплексов пород резко-восстановительные условия сменяются слабовосстановительными и окислительными.

Среди экзогенных месторождений урана наблюдается довольно частая приуроченность их именно к древним очагам разгрузки вод: полностью раскрытым нефтегазоносным и соляным куполам, эродированным сводам, крыльям и переклиналиальным замыканиям антиклиналей второго и более высоких порядков. Если учитывать изложенные выше геохимические предпосылки образования этих месторождений урана, то наиболее вероятным временем их формирования кажется тот этап развития очагов разгрузки, когда затухает восходящее движение вод и наступает инфильтрационный режим. Вероятно, не исключена возможность образования урановых месторождений и в период последних стадий разгрузки восходящих вод, когда вследствие снижения напоров в питании очагов разгрузки все большее значение постепенно приобретают воды верхних водоносных комплексов со слабовосстановительной (глеевой) обстановкой, благоприятной для миграции в водах урана (рис. 20). В этих случаях рудообразующие подземные воды могут быть как холодными, так и нагретыми в зависимости от области питания и термального режима водонапорных комплексов. При этом независимо от температуры вод подразумевается, что источником урана являются геохимически благоприятные водовмещающие пласты, т. е. породы, из которых уран легко может быть выщелочен водами.

В условиях затрудненного и весьма замедленного водообмена подземные воды содержат очень мало урана — порядка $n \cdot 10^{-7}$ г/л, в связи с чем привнос урана в очаги разгрузки водами зоны затрудненного водообмена, по геохимическим соображениям, практически исключается. Разгрузка вод глубоких горизонтов — важный фактор для экзогенного рудообразования ура-

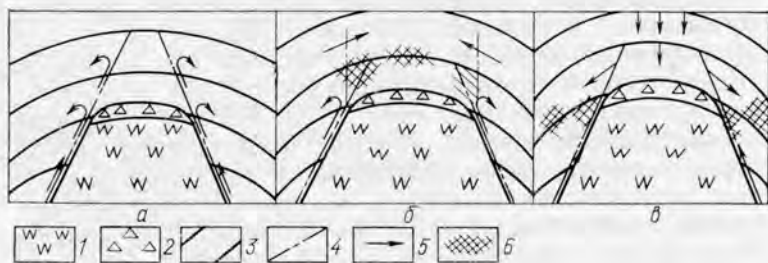


Рис. 20. Схема эволюции очага разгрузки в соляном куполе:

а — режим разгрузки — резковосстановительная обстановка, связанная с поступлением и бескислородным окислением углеводов (возможна разгрузка термальных вод); *б* — затухание режима разгрузки (возможна смена резковосстановительной обстановки на слабовосстановительную в связи с переливом вод вышележащих горизонтов); *в* — режим инфильтрации — поступление глеевых или кислородсодержащих вод; 1 — соль; 2 — кепок; 3 — толщина осадочных пород, сложенная пластами с различной проницаемостью; 4 — тектонические разломы; 5 — предполагаемое направление движения вод; 6 — возможные участки уранакопления.

на, но только в отношении создания благоприятных геохимических условий для последующего его осаждения: обогащения пород углеводородными соединениями, сульфидами (восстановительный эпигенез) и формирования геохимических барьеров как в породах, так и в водах. Иногда месторождения, образовавшиеся в подобных структурах, называют гидротермальными. Это связано, с одной стороны, с некоторой неопределенностью термина «гидротермальный» вообще, а с другой — с тем, что месторождения эти не обладают никакими однозначными признаками, отличающими их от эндогенных, ни по минеральному составу руд, ни по формам рудных залежей. По мнению авторов данной книги, этот вопрос не имеет принципиального значения, за исключением тех случаев, когда под термином «гидротермальный» подразумевается магматический источник самого урана. Независимо от температуры подземных вод, в зонах

разгрузки на конечных этапах их эволюции могут создаваться контрастные геохимические условия и формироваться геохимические барьеры, благоприятные для рудоотложения урана, что имеет важное практическое значение.

Таким образом, по гидродинамическим условиям представляется возможным разделить все эпигенетические экзогенные месторождения на две группы: 1) инфильтрационные, образованные нисходящими холодными водами в областях питания подземных вод, и 2) анагенные, образованные с участием как холодных, так и, возможно, нагретых подземных вод в древних очагах разгрузки (см. табл. 17). Районы развития месторождений первой группы представляют собой периферические части межгорных и предгорно-равнинных артезианских бассейнов, их приподнятые крылья, иногда — центральные части малых межгорных впадин. Рудные поля находятся в непосредственной близости от областей питания подземных вод. Руда — продукт деятельности холодных подземных вод, поступающих в бассейны по проницаемым пластам, зонам контактов осадочных пород с кристаллическим фундаментом, а отчасти и по трещинам в самом фундаменте. Примером могут служить месторождения в третичных впадинах Вайоминга [279], многие месторождения плато Колорадо [48], а также месторождения, описанные З. А. Некрасовой [147], А. И. Германовым [53], Л. С. Евсеевой и др. [74], С. Г. Батулиным и др. [22] и пр.

Районы развития анагенных месторождений — раскрытые или полураскрытые внутренние структуры межгорных, предгорно-равнинных и равнинных артезианских бассейнов, представляющие собой области бывшей или затухающей разгрузки подземных вод. Главные их особенности — восходящее движение вод (возможно, нагретых) в первые этапы раскрытия структуры и преимущественно нисходящее и боковое — в конечные этапы раскрытия. Первый этап имеет значение для подготовки благоприятной уранонакопленню геохимической среды (см. рис. 20), второй этап — собственно рудный.

Примером могут служить месторождения Амброзия-Лейк в шт. Нью-Мехико [275], Палангана в шт. Техас [49], месторождение, описанное Л. С. Евсеевой и др. [77] и пр. Они располагаются как вблизи областей питания артезианских бассейнов, так и на значительном

удалении от них. В последнем случае в стратиграфическом разрезе обычно наблюдаются водопроницаемые красноцветные породы, по которым уран в растворах мог мигрировать на большие расстояния. Аналогичную роль играют, по-видимому, крупные разрывные деформации, которые, как правило, фиксируются в районах развития месторождений этой группы. Большинство анагенных месторождений приурочено к сложным узлам разрывно-складчатых деформаций — антиклиналям второго и третьего порядков, нефтегазоносным и соляным куполам со сложной разломной тектоникой, воронкам обрушения и т. п. Контроль оруденения эпигенетической геохимической зональностью в анагенных месторождениях проявлен не менее ярко, чем в инфильтрационных, но, как это будет показано ниже, имеет более сложный характер.

Месторождения урана в породах, слагающих артезианские бассейны и межгорные впадины, имеют, как это подчеркивает П. Я. Антропов, весьма важное промышленное значение [12].

Глава 12. ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ ИНФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Группу инфильтрационных месторождений можно разделить на две подгруппы и шесть типов (табл. 18).

Месторождения, связанные с горизонтами пластовых вод («пластовая подгруппа»)

В этой подгруппе мы выделяем четыре типа урановых месторождений по характеру рудовмещающих геологических формаций.

Месторождения в сероцветных терригенных формациях (тип 7). Положение рудных залежей в этих месторождениях контролируется пластовой кислородной эпигенетической зональностью, ярко проявляющейся в изменении как вещественного состава пород, так и гидрохимических параметров пластовых вод. Примером могут служить инфильтрационные месторождения в песчаных отложениях континентального и прибрежно-морского происхождения, многократно описанные в литературе [22, 53, 75, 77, 162, 250]. Роллообразные рудные

Подгруппы и типы инфильтрационных месторождений

Под-группа	Тип (см. табл. 17)	Геохимический контроль оруденения	Эпигенетические изменения пород	Примеры месторождений по списку литературы
А. Месторождения, связанные с горизонтами пластовых вод («пластовая подгруппа»)	7. Месторождения в терригенных сероцветных формациях	Границы зон пластового окисления или оглеения. Местами восстановительный эпигенез и наложение на него зоны пластового окисления и оглеения	Окисление пород, сопровождающееся лимонитизацией, или же оглеение и обеление. Образование зоны сульфидного обогащения на границе между окисленными и неокисленными породами. Перераспределение карбонатов	[22, 53, 74, 91, 279]
	8. Месторождения в битуминозных карбонатных формациях	Границы зон пластового обеления. Скопление битумов среди обеленных пород	Обеление, карст и вторичная карбонатизация, окремнение, пиритизация, битуминизация, лимонитизация	[54, 206, 228, 230]
	9. Месторождения в угленосных формациях	Границы зон пластового окисления и оглеения в проливаемых породах, вмещающих угли, периферия угольных пластов	Обеление вмещающих проливаемых пород, оглеение, окремнение, карбонатизация, пиритизация	[76, 147, 154]

Под-группа	Тип	Геохимический контроль оруденения	Эпигенетические изменения пород	Примеры месторождений по списку литературы
А. Месторождения, связанные с горизонтальными пластовыми водами («пластовая подгруппа»)	10. Месторождения в красноцветных формациях	Скопления захороненных остатков растительности. Пропластки, линзы и гнезда восстановленных пород. Зоны вторичного восстановления по разломам. Выклинивание зон вторичного пластового окисления	I этап — восстановление красных пород до серых и зеленых, пиритизация; II этап — обеление или окисление восстановленных пород; лимонитизация, кальцитизация, декарбонизация, окремнение (?), пиритизация и пр.	[261, 270—272, 277, 279]
Б. Месторождения, связанные с трещинными водами («трещинная подгруппа»)	11. Месторождения в метаморфизованных осадочных породах с органическим веществом	Границы трещинного окисления и обеления в зонах разломов и линейных корях ветривания	То же, что и в типе 9	[58, 111]
	12. Месторождения в гранитоидах, гнейсах и других изверженных и метаморфических породах	Зоны цементации сульфидных месторождений; зоны инфильтрации и битуминизации по разломам	То же, что и в типе 7	[53]

залежи этих месторождений локализованы на выклинивании зоны пластового окисления, повторяя в общих чертах ее контур. Концентрация урана происходит здесь на восстановительном геохимическом барьере.

Формирование восстановительного барьера обусловлено различными причинами, большую роль в его возникновении и развитии играют процессы окисления пирита и органического вещества, вторичного сульфидного обогащения и деятельность анаэробных бактерий [126]. В процессе формирования месторождения контуры зоны окисления и геохимический барьер продвигаются в глубь пласта в направлении движения вод, что вызывает продвижение и рудных залежей. Этот цикл (многократное окисление — растворение — миграция — осаждение), как это отмечал Грунер [278], и приводит к наращиванию оруденения. Вследствие регенерации сульфидов происходит также непрерывное наращивание и восстановительной емкости и площади геохимического барьера, функцией которых является интенсивность уранового оруденения.

В пределах подобного геохимического барьера создаются условия для восстановления Fe, U и S (сульфат-иона вод), что приводит к образованию зоны, обогащенной восстановителями урана и, как следствие, ураном. Восстанавливающая «сила» геохимического барьера наряду с другими факторами зависит от исходного состава пород и продолжительности формирования зоны окисления. М. Ф. Каширцева показала [91], что наиболее благоприятными для образования рудных залежей на границе зон пластового окисления являются породы, содержащие не менее 0,3% сульфидного железа. Менее благоприятны породы хлорит-серицитового типа с содержанием 0,1% сульфидного железа.

По данным О. И. Зеленовой и др. [81], на месторождениях типа пластового окисления возможны два различных восстановительных барьера, на которых осаждается уран: сероводородный и глеевый. Рудные тела, сформировавшиеся на глеевом барьере, почти не содержат сульфидов, во всяком случае их количество не больше, чем в сероцветных, не измененных окислительным эпигенезом породах.

Необходимо отметить, что в формировании геохимического восстановительного барьера на выклинивании зоны пластового окисления принимают участие все ком-

поненты породы, способные участвовать в окислительно-восстановительных реакциях: органическое вещество, сульфиды, Fe (II) и др. (см. гл. 6), поэтому наиболее показательной, как нам кажется, является суммарная оценка реакционной способности породы по величине ее восстановительной емкости (ΔEh).

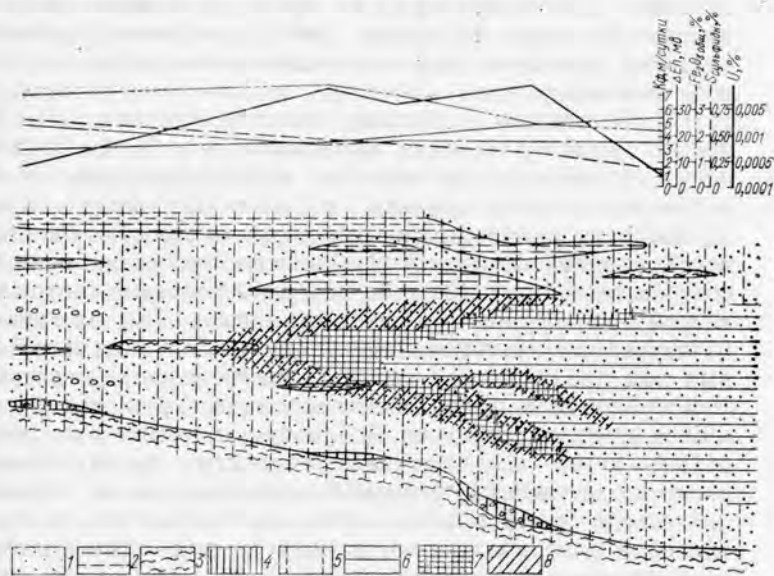


Рис. 21. Геохимическая зональность в пласте с рудной залежью роллового типа:

1 — песчаники и пески; 2 — алевролиты; 3 — глины; 4 — песчаник известковый; 5 — серые породы; 6 — буровато-желтые породы (окисленные); 7 — урановая минерализация; 8 — восстановительная емкость пород от 40 до 65 мв.

На изучавшихся нами месторождениях промышленные рудные залежи, как правило, локализованы в породах с исходной восстановительной емкостью 35—40 мв (рис. 21) и восстановительной емкостью в контуре геохимического барьера от 40 до 65 мв. По всей видимости, в породах с недостаточным исходным содержанием пирита, углефицированных остатков и других восстановителей урана обстановка на геохимическом барьере может быть недостаточно восстановительной для концентрации урана в промышленных масштабах.

А. К. Лисицин [123] рассмотрел возможность осаждения урана из пластовых вод в зависимости от значений pH и Eh . Он пришел к выводу, что в зависимости от состава восстановителей и контрастности Eh в водоносных горизонтах может наблюдаться как совмещение осаждения урана с выклиниванием пластовой лимонитизации, так и некоторое их пространственное разобщение. Это одна из причин наблюдающегося местами «отрыва» урановых руд от выклинивания зоны пластового окисления.

На некоторых урановых месторождениях СССР процесс рудообразования продолжается и в настоящее время, в связи с чем возникла возможность на одном и том же объекте изучить и литолого-геохимическую зональность в породах и гидрогеохимическую зональность в водах. Эти две зональности показали полное соответствие, что позволило говорить о единой геохимической рудоконтролирующей зональности. Так, на одном из изученных месторождений областью питания пластовых вод продуктивной пачки является массив выветрелых гранитов и палеозойских сланцев. Уран, содержащийся в водах гранитов и сланцев в количествах $n \times 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ г/л, поступая в пласты продуктивной свиты, осаждается в результате восстановления. Основная масса урана в виде черни накапливается в зоне значений окислительно-восстановительных потенциалов вод примерно в пределах от $-0,05$ до $-0,10$ в, что довольно хорошо согласуется с теоретическими полями устойчивости $UO_2(OH)_2$ и UO_2 в водном растворе. Содержание урана в водах при этом уменьшается от $1,1 \cdot 10^{-4}$ г/л перед рудной залежью до $2 \cdot 10^{-6}$ г/л ниже залежи по потоку (данные К.В. Керносовой и других, по А. И. Германову [53]).

Нами совместно с В. И. Кочетковым экспериментально воспроизведен природный процесс осаждения урана из водного раствора в модели песчаного пласта [74]. На модели была получена лимонитизированная зона окисления в виде языка, вытянутого в направлении движения вод, и зона обогащения переотложенными сульфидами. Вблизи границы окисленного и неизмененного песка содержание урана составило $0,009 - 0,01\%$.

В последние годы разработана упрощенная математическая модель этого процесса. Используя дифференциальные уравнения химической кинетики, удалось пока-

зять, что важнейшими факторами концентрации урана и его спутников на геохимическом барьере служат скорость фильтрации вод, скорость реакции восстановления, начальная концентрация кислорода в растворе, время процесса, объем переработанных пород [57, 170].

На месторождениях в пластах сероцветных продуктивных пачек отмечается несколько эпигенетических зон, последовательно располагающихся вниз по падению пласта и направлению движения подземных вод. Эта зональность детально описана в отдельных работах [77, 92, 260] и в монографии группы авторов [22]. Роллообразные рудные залежи располагаются в сероцветных породах континентальных (аллювиальных, пролювиальных и озерно-болотных) и морских (мелководных и прибрежно-морских) фаций. Вниз по падению пласта выделяются зоны: пластового окисления, уранового оруденения, сероцветных безрудных пород. В головах пластов отмечается наложенная площадная зона поверхностного окисления.

В зоне пластового окисления песчаники имеют серовато-желтую, желтую и реже розоватую окраску благодаря развитию гидроокислов железа: гетита, гидрогетита и гидрогематита. Пирит, карбонаты железа, глауконит, биотит и хлорит почти полностью преобразуются в гидроокислы железа и гидрослюды. Иногда вблизи границы с зоной уранового оруденения в окисленных песчаниках отмечаются несколько повышенные количества урана, связанные с сорбцией его гидроокислами железа.

В зоне уранового оруденения пески и песчаники обогащены ураном и новообразованными сульфидами железа и имеют серый или темно-серый цвет. Граница зоны пластового окисления и зоны уранового оруденения четкая, с резкой сменой окраски пород. Урановая минерализация представлена в основном урановыми «чернями»*, иногда присутствуют настуран и коффи-

* Название урановой «черни» как минеральной разновидности применяется условно. Согласно исследованиям [91], урановые черни и настуран на месторождении имеют общие свойства: кристаллическую решетку типа флюорита с элементарной ячейкой 5,39—5,44 Å и кислородные коэффициенты, колеблющиеся в одинаковых пределах, что позволяет считать черни морфологической разновидностью настурана, отличающейся от настурана размером выделений и агрегатным состоянием.

нит [91]. Черни образуют налеты и пленки на зернах минералов, пропитывают цемент, часто проникают по трещинкам внутрь зерен минералов. Находки настурана и коффинита приурочены к углефицированным растительным остаткам. Переход к безрудным породам постепенный. Ниже контура богатых руд (не определяе-

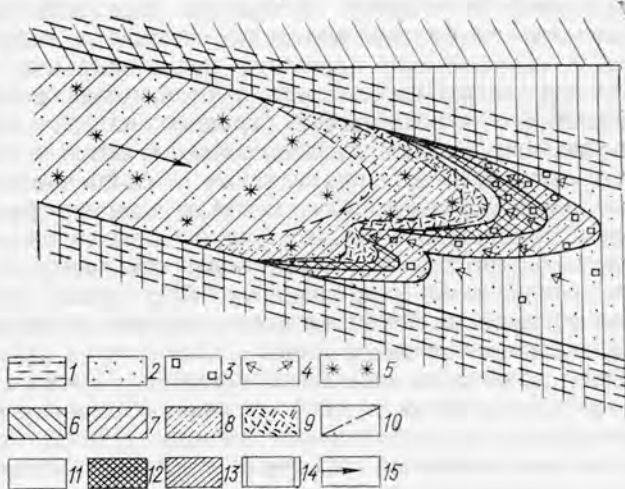


Рис. 22. Детальное строение эпигенетических зон [91]:

1 — глинисто-алевролитовые породы; 2 — песчаные породы; 3 — пирит; 4 — обугленные растительные остатки; 5 — скопления гидроокислов железа; 6 — зона поверхностного окисления; 7—9 — зоны пластового окисления (7 — подзона полного окисления; 8 — подзона с точечным окислением; 9 — подзона неполного окисления); 10 — восстановительный барьер (по железу); 11—13 — зоны уранового оруденения (11 — подзона «пробега»; 12 — подзона черных руд; 13 — подзона серых руд); 14 — зона неизменных сероцветных пород; 15 — направление движения вод.

мого визуально) обычно наблюдается ореол слабоураноносных пород. Дальнейшие исследования позволили [91] расчлнить указанные зоны по степени окисленности пород и характеру их изменений на подзоны (рис. 22).

К этому же типу месторождений можно отнести также описанные американскими геологами [61, 260, 271, 279] месторождения в третичных впадинах штатов Вайоминг и Техас. Рудные роллы локализованы в нелигифицированных песчаниках и конгломератах, содержащих углефицированные растительные остатки и пирит. Неизменные песчаники, располагающиеся в

выпуклой части роллов, имеют светло-серый цвет и содержат в среднем около 1% пирита. Эпигенетические изменения пород несколько отличаются от месторождения к месторождению, но в общем это — появление розо-

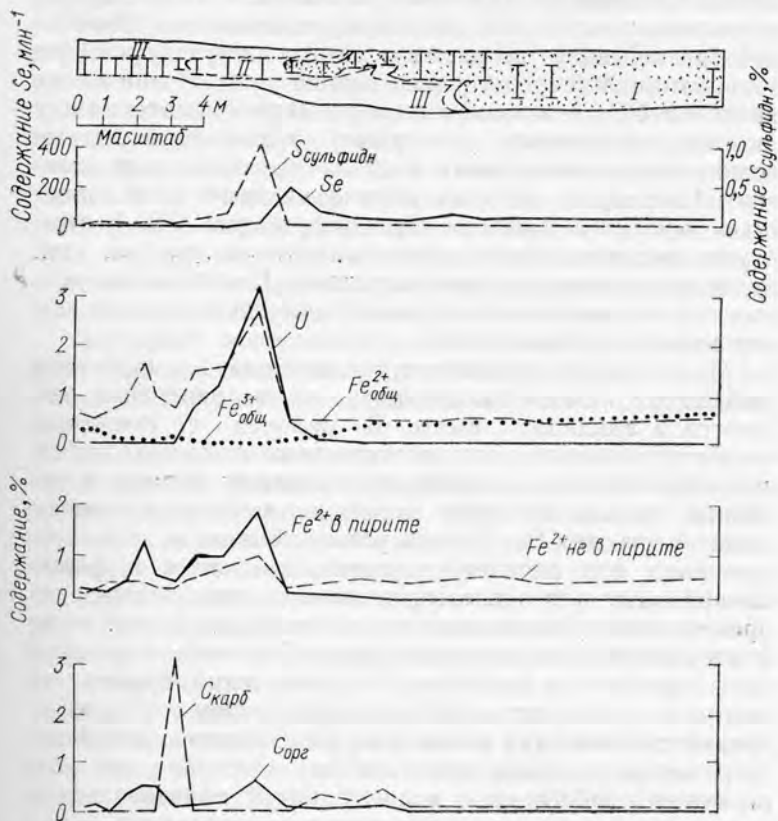


Рис. 23. Вертикальный разрез ролла на месторождении Ширлей-Бейсин в шт. Вайоминг [279]:

I — измененный песчаник; II — руда; III — неизмененный песчаник.

вой и бурой окраски в сероцветных породах, резкое уменьшение или полное исчезновение пирита, кальцита и углефицированных растительных остатков. На рис. 23 показано распределение элементов, характеризующих геохимическую зональность в рудном пласте [279]. Характерным является интенсивное перераспределение

карбонатов и обогащение новообразованным кальцитом оруденелых пород.

В присутствии значительного количества углефицированных органических остатков и сульфидов железа в породах описанная пластовая зональность на месторождениях роллового типа несколько усложняется. Окисление органического вещества и пирита приводит к образованию кислой среды и повышению роли органических кислот и CO_2 в изменении пород. В результате между лимонитизированными и серыми рудными породами возникает промежуточная подзона обеленных или оглеенных пород, из которых железо частично или полностью выносится (подзона «пробега» на рис. 22). В этом случае рудные залежи располагаются на границе этой подзоны с неизменными породами. Подобные безрудные переходные подзоны разной мощности характерны для многих месторождений.

Наиболее благоприятные условия для формирования интенсивно лимонитизированной зоны окисления создаются в аридном климате. В районах с гумидным климатом в ландшафтах с почвенным покровом значительной мощности с инфильтрационными водами в коренные породы попадают наряду с кислородом гуминовые кислоты и CO_2 . В этих условиях железо, освобождающееся при окислении пирита, выносится в форме бикарбоната или железоорганических комплексов, что препятствует образованию лимонита. В результате этого формируется зона оглеения (или обеления), в которой уран устойчив в растворе. Геохимический барьер, на котором происходит осаждение урана, образуется в результате смены этих условий на резковосстановительные (сероводородные или резкоглеевые). Очевидно, что аналогичные слабоглеевые условия могут образоваться в результате перекрытия ранее лимонитизированных пород более молодыми осадками, содержащими в избытке органические вещества. Эти обстоятельства необходимо учитывать при поисках месторождений данного типа по выходам пластовых зон окисления.

В последние годы на некоторых месторождениях описываемой группы, локализованных в периферической части нефтегазоносного артезианского бассейна, установлены явления вторичного восстановления пород с признаками битуминизации, в том числе и пород, ранее окисленных. Эти изменения некоторые исследовате-

ли связывают с восходящими глубинными термальными водами, их поступлением по разломам [32, 257]. Вторичные восстановительные процессы, накладываясь на зону пластового окисления, могут привести к отрыву рудных тел от границы современной лимонитизации.

Явления восстановительного эпигенеза, вероятно, в ряде случаев могут быть связаны с вековыми колебаниями пьезометрических напоров, характерных для краевых частей артезианских бассейнов и обусловленных неравномерным развитием эрозионных циклов, климатическими факторами и тектоническими подвижками. А. И. Чанышева показала, что появление углеводородов в периферической части одного из артезианских нефтегазоносных бассейнов связано с дегазацией пластовых вод вследствие падения давления в поднятых при тектонических подвижках блоках пород.

Дорудный восстановительный эпигенез, увеличивая восстанавливающую силу геохимических барьеров, создает благоприятные предпосылки для рудообразования.

Необходимо также отметить, что в ряде случаев, а возможно и в большинстве, рудообразование на месторождениях рассматриваемого типа происходит не непрерывно, а стадийно, что может быть связано с изменениями гидродинамического режима в области питания. Изменение положения водного зеркала приводит к формированию новых геохимических барьеров и, как следствие, к перераспределению образованного ранее оруденения, как это имеет место, например, на некоторых месторождениях шт. Вайоминг.

Месторождения в битуминозных карбонатных формациях (тип 8). Одно из месторождений этого типа детально описали В. Н. Холодов и др. [230]. Месторождение расположено в известняках и доломитах, представляющих собой региональные водо- и нефтегазоносные горизонты среди пестроцветных глинисто-алевролитовых и глинисто-песчаных пачек.

Карбонатные породы характеризуются преимущественно светло-серой окраской, оолитовой или органогенной структурой. Контуры рудных тел следуют по границам скоплений преобразованного органического вещества нефтяного ряда, первично находившегося в карбонатных породах в тонкорассеянной форме. Максимальные концентрации урана и органического веществ

ва наблюдаются в наиболее проницаемых слоях крупнообломочного известняка.

Специфичным для этого месторождения является роллообразная форма рудной зоны. Образование ролла сопровождается появлением четырех геохимических зон по направлению движения пластовых нисходящих вод:

I — зона пластовой лимонитизации и выщелачивания карбонатных пород, начинается от поверхности и прослеживается по падению на большие расстояния;

II — зона обеления, растворения, кальцитизации и пиритизации, находится между I зоной и рудными телами; в этой зоне полностью отсутствует рассеянное органическое вещество, и для нее характерно резкое обеление карбонатной толщи;

III — зона уранового оруденения, характеризуется развитием урановых минералов в тесной ассоциации с оксидеритами и сульфидами железа; в этой зоне отмечается интенсивное развитие стилолитовых швов и других текстур растворения и перекристаллизации пород;

IV — зона сравнительно мало измененных пород, непосредственно продолжает рудную; в ее пределах наблюдается постепенный переход к кларковым содержаниям урана. Породы довольно равномерно окрашены в серые тона, содержат рассеянное органическое вещество и тонкодисперсный пирит; текстуры растворения почти полностью отсутствуют; перекристаллизация пород незначительная.

Специфична зональность в распределении органического вещества: его отсутствие в зонах лимонитизации и обеления и обогащение преобразованным органическим веществом зоны уранового оруденения. Наличие зоны обеления, образованной в результате действия окисляющих ураноносных растворов, может служить поисковым признаком на уран в карбонатных породах, обогащенных продуктами окисления нефти.

Месторождения в угленосных формациях (тип 9). На месторождениях ураносодержащих углей в породах дельтово-речных и озерно-болотных фаций эпигенетические изменения вмещающих пород изучены слабо. Для таких месторождений не отмечается резких различий в окраске рудоносных и безрудных пород, и признаками эпигенетических процессов в рудовмещающей толще служат появления новообразованных кальцита и пирита, иногда кварца. Возможно также развитие обеления

(оглеения) в окружающих песчаниках. Месторождения в углях генетически неоднородны, часть их относится к экзодиагенетическому, а часть — к эпигенетическому классам. В угленосных формациях известны урановые месторождения, рудные тела которых приурочены к выклиниванию зоны пластового окисления. Образование этих месторождений трактуется как инфильтрационное [22] с признаками полигенности [96]. Естественно, что специфика угленосных формаций определяет и некоторое различие месторождений в них, в частности, в морфологии рудных тел, литологическом контроле оруденения.

Нами совместно с Н. П. Фоминой [76] изучены эпигенетические изменения в палеозойских известняках, содержащих прослой углей, обогащенных ураном. Продуктивная пачка слагает крыло моноклинали на склоне кристаллического щита и сложена светло-серыми детритовыми и афанитовыми известняками с маломощными прослоями серых и зеленовато-серых глин и алевролитов и линзующимися пластами углей. Вблизи углей в известняках обычно отмечается повышенная углистость. Рудопроявления урана локализируются на изолированных участках в углистых известняках и пластах угля. Наибольшая концентрация урана приурочена к участкам повышенной трещиноватости пород. Незначительная часть урана связана с углистыми афанитовыми известняками и окремненными углисто-известковистыми породами. По мере уменьшения степени угленосности известняков затухает их радиоактивность.

Неизмененные известняки в разрезе продуктивной свиты чередуются с белыми сильно выщелоченными, местами рыхлыми до мелоподобных известняками, лишенными органического вещества и пирита. Обычно обеленные известняки перекрывают и подстилают пласты ураноносных углей. Обеление в известняках вызвано, по-видимому, действием подземных вод, принесших уран.

К другим эпигенетическим преобразованиям относятся вторичная пиритизация, кальцитизация и окремнение в известняках и углях. Гидрохимические исследования показали, что в настоящее время процессы перераспределения урана в палеозойских породах отсутствуют, так как вследствие перекрытия их мощной толщей мезокайнозойских пород в них господствуют

восстановительные условия. Обогащение углей ураном, довольно неравномерное, произошло, очевидно, во время эрозионных процессов, протекавших между палеозоем и меловым периодом.

Месторождения в красноцветных формациях (тип 10). Инфильтрационные месторождения данной группы характерны для плато Колорадо и описаны во многих публикациях американских геологов [261, 271, 277, 307 и др.].

В отличие от месторождений шт. Вайоминг, первичные рудные тела на плато имеют линзообразный или гнездообразный облик и приурочены большей частью к скоплениям захороненных растительных остатков. Руда вкраплена в гнезда сильновосстановленных пород среди широко развитых слабовосстановленных пестроцветов; рудные залежи залегают обычно согласно напластованию. По представлениям Адлера [261], первично-красные песчаники в период диагенеза осадков локально восстанавливались, приобретая серую и зеленую окраску вокруг остатков древесины и захоронений растительности. Процесс восстановления сопровождался образованием пирита, углефикацией растительных остатков.

Рудные растворы пришли в породы после этих изменений и двигались параллельно напластованию [271]. Образование роллообразных залежей на некоторых из этих месторождений многие склонны считать результатом более позднего перераспределения оруденения под влиянием кислородсодержащих вод. Этот процесс вызывал окисление ранее восстановленных пород и соответствующее изменение их окраски.

О времени образования первичных руд единого мнения у исследователей нет, но окисление локально восстановленных пород используется в качестве важного поискового признака. Расшифровку эпигенетических процессов затрудняет также то обстоятельство, что многие рудные залежи находятся в настоящее время ниже зеркала подземных вод и сильно окислены.

На крупных месторождениях урана (ванадия и меди) этого типа растительный материал состоит из стволов деревьев, ветвей, стеблей, папоротников, листьев, а также из обломков микроскопических размеров. Местами залегают небольшие количества низкосортного угля. На некоторых месторождениях (районы Биг-Индиан-

Уош и Уайт-Каньон и месторождение Джек-Пайл) значительные запасы урана связаны с минерализованными стволами деревьев, на других — органическое вещество, с которым связан уран, представлено мелкими углефицированными растительными остатками [227].

На месторождениях района Биг-Индиан-Уош (шт. Юта), где рудоносными являются свита Чинл и подстилающая ее свита Катлер, руда представляет собой полевошпато-кварцевый песчаник с кальцитовым цементом, частично замещенным минералами урана и ванадия. В первичных рудах встречается настуран в тесных сростаниях с коффинитом и замещающий карбонатный материал в минерализованных стволах деревьев. Значительная часть древесных остатков карбонатизирована, а силицифированные стволы деревьев, как правило, не рудоносны. Главным ванадиевым минералом является монтрозеит, содержащий мелкие вроски долоресита. Почти постоянно в рудах присутствуют в небольших количествах пирит, галенит, сфалерит, гринокит, барит, флюорит [227].

Для рудного горизонта характерна серовато-зеленая окраска, распространяющаяся на небольшое расстояние в покрывающие красные аргиллиты свиты Чинл. Характерен интенсивный процесс осветления, захватывающий не только песчаники, но и слабо проницаемые аргиллиты. О том, что породы претерпели эпигенетические преобразования, свидетельствуют также флюоритизация, кальцитизация, окремнение, а также локализация урановых минералов в трещинах и жилах. Растительные остатки распространены в формации Чинл гораздо шире, чем урановая минерализация, но ореолы осветленных пород распространяются во вмещающих породах преимущественно на рудных площадях.

На медно-урановых месторождениях района Уайт-Каньон (Хеппи-Джек и Элк-Ридж, шт. Юта) вмещающими породами являются конгломераты и песчаники с подчиненными прослоями алевролитов и аргиллитов свиты Шинарамп, содержащие в изобилии ископаемую древесину. Первичные руды состоят главным образом из настурана и сульфидов меди в ассоциации с пиритом. Присутствуют в небольших количествах сфалерит и галенит. Рудовмещающие породы свиты Шинарамп и подстилающие песчаники свиты Моенкопи под рудными телами восстановлены.

На месторождении Холидей рудные залежи концентрируются в древних эрозионных каналах свиты Шинарам, врезающихся в подстилающие породы Моенкопи и выполненных конгломератами с большим количеством мелких растительных остатков. Основными рудными минералами являются уранинит, монтрозеит и роскоэлит. В окисленных участках вблизи поверхности встречаются тюамунит, хьюэтит, торбернит. В рудной зоне широко распространен халькопирит. Цемент представлен кремнеземом, кальцитом и окислами железа. Рудные минералы замещают цемент и углистое растительное вещество. Подстилающие красноцветные породы свиты Моенкопи в этом районе претерпели изменения в результате восстановления и местами почти полного удаления окислов железа; при этом цвет пород изменился от желтовато-коричневого через зеленый и серый до белого. Изучение [2] окраски пород в рудных и безрудных районах Монюмент-Валли показывает наличие взаимосвязи между интенсивностью минерализации и степенью изменения пород. Предполагается [2], что мощность измененных пород пропорциональна количеству минерализующих растворов, которые прошли через рудоносный участок по контакту свит Шинарам и Моенкопи. Мощность зоны изменения является хорошим поисково-оценочным признаком.

Как видно из приведенных данных, на инфильтрационных месторождениях в первично-красноцветных породах последовательность формирования эпигенетической зональности вокруг рудных залежей довольно своеобразна. Процессу рудоотложения здесь предшествуют изменения пород восстановительного характера, связанные с углефикацией растительного материала и воздействием на породы таких продуктов углефикации, как H_2S и CO_2 (восстановительный эпигенез). Благодаря этому процессу в породах создаются восстановительные условия, в которых происходит уранонакопление. Окислительные процессы, развивающиеся под влиянием ураносодержащих растворов, происходят в породах, уже измененных восстановительным эпигенезом. Возможно также, что уран привносился в ряде случаев водами, характеризующимися слабощелочной средой.

Восстановленные породы среди красноцветов служат поисковым признаком, а интенсивность восстановления — оценочным, используемыми в практике.

Месторождения, связанные с трещинными водами («трещинная подгруппа»)

Процессы эпигенетического окисления пород и формирование восстановительных барьеров происходят и в горизонтах трещинных вод, особенно в зонах разломов. Однако эти явления с точки зрения экзогенного рудообразования изучены недостаточно. Трещинный характер эпигенетической зональности в отдельных случаях затрудняет отличие рудных тел, сформировавшихся на восстановительном барьере, от «типичных» гидротермальных месторождений. Один из таких «спорных» объектов, связанный с линейной корой выветривания в углеродистых сланцах, описан В. Е. Кудрявцевым [111].

Способность сульфидов в определенных геохимических условиях восстанавливать и осаждать уран из природных вод обуславливает возможность образования инфильтрационных урановых руд, наложенных на зону цементации сульфидных месторождений. По А. И. Германову [53], таким путем образовались рудопроявления урана по сульфидным жилам в сильно раздробленном альпийскими разломами гранитном массиве. А. И. Германов предполагает, что уран выносился грунтовыми водами из тех же гранитов и концентрировался в виде черни в зоне цементации месторождения сульфидов. Не исключена возможность, что источником урана были также окислившиеся рудопроявления гидротермального генезиса, так как на месторождении имеется много признаков гидротермальной минерализации. Однако концентрация урана до промышленных залежей в зоне цементации произошла вследствие перераспределения урана водами и осаждения регенерированными сульфидами.

Инфильтрационные месторождения в скальных трещиноватых породах (типы 11 и 12 — см. табл. 18) характеризуются вертикальной геохимической зональностью, контролируемой тектоническими зонами, базисами древней и современной эрозии, интенсивностью трещиноватости и др. Наряду с этим на месторождениях, образованных трещинными водами, возможна и пластовая зональность — в тех случаях, когда месторождение локализовано в древних метаморфизованных трещиноватых породах, имеющих пластовое залегание: известняках, сливных песчаниках, алевролитах и т. п.

Глава 13. ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ АНАГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Эпигенетическая геохимическая зональность на этих месторождениях проявляется так же отчетливо, как и на инфильтрационных, но несколько более сложно. Подавляющее большинство этих месторождений локализовано в первично-красноцветных (пестроцветных) кластических породах (тип 13, см. табл. 18); известны небольшие месторождения в сероцветных карбонатных отложениях (тип 14). Наиболее типичные представители — месторождения урансодержащих твердых битумов в красноцветных континентальных толщах. Они располагаются в нефтегазоносных провинциях и связаны непосредственно с нефтяными проявлениями или соляными куполами [173], но некоторые из них известны также в районах, где проявления нефти и газа не установлены.

На этих месторождениях можно выделить два процесса изменений вмещающих пород:

1. Восстановление (осветление) красноцветных пород вокруг скоплений битумов — образование пирита с постепенной сменой его по мере удаления от битумов силикатами и реже карбонатами Fe(II). Это приводит к зональной смене окраски пород: превращению красных пород в темно-серые, серые, зелено-серые и зеленые, а также к зональной смене резковосстановительных условий непосредственно в участках скопления битумов на глеевые и слабogleевые по мере удаления от них.

2. Обеление (или экзогенная аргиллизация), происходящее под влиянием продуктов окисления битумов в водонепроницаемых породах. Сущность этого процесса состоит в том, что CO_2 и органические кислоты создают кислую реакцию растворов. CO_2 способствует выносу железа в форме $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ из гидрослюд и других минералов, что приводит к замещению их каолинитом и диокситом. Иногда одновременно может происходить серицитизация полевых шпатов и железосодержащих гидрослюд. CO_2 вызывает также процессы растворения, перераспределения и перекристаллизации карбонатов кальция и магния (в первую очередь в цементе пород). При достаточно сильной кислотности растворов имеет место перекристаллизация барита и образование анатаза. Весьма характерным является развитие в породах на

локальных участках вторичного окварцевания. Перераспределение кремнекислоты, по всей видимости, происходит при участии органических кислот. В обеленных породах иногда наблюдается новообразование пирита при общем значительном уменьшении в породах количества железа. Так же, как и при гидротермальной аргиллизации, конечным продуктом процесса «обеления» является сильнопористая кварц-каолинитовая порода во внутренней центральной зоне изменений.

В связи с интенсивной каолинизацией полевых шпатов и гидрослюдов в измененных породах наблюдается увеличение отношения K/Na в результате более интенсивного выноса натрия. Интенсивная и продолжительная аргиллизация сопровождается эволюцией физико-химического состояния растворов. По мере окисления и исчезновения органического вещества характер растворов изменяется от восстановительного слабокислого до окислительного нейтрального, а на поздних стадиях, возможно, и до окислительного слабощелочного. Интенсивность восстановительного эпигенеза в красноцветных породах зависит от количества и химической активности сконцентрированных в них битумов.

Процессы первой стадии — восстановление и оглеение пород — развиваются в общих чертах концентрически вокруг скоплений битумов и, по всей видимости, в значительной степени обусловлены диффузионным движением восстанавливающих агентов. Обеление же развивается преимущественно с участием гравитационных вод, в связи с чем контролируется чаще всего зонами наиболее интенсивного движения вод. В ряде случаев эти зоны интерпретируются как пути поступления рудообразующих растворов, так как они часто контролируют распределение урановой минерализации. Примером может служить изученное нами совместно с Н. П. Фоминой и И. А. Заседателевой месторождение в красноцветных породах над соляным куполом, где рудоносные породы залегают в виде шапки непосредственно на битуминозной брекчии кепрока. Рудные залежи располагаются в пестроцветных пермских песчаниках и имеют в основном пластово-линзообразную форму. В них присутствуют включения неправильной формы и прожилки черных твердых урансодержащих битумов типа оксикеритов. В меньшем количестве распространены цветные (красные, оранжевые и желтые) твердые, иног-

да слабоураноносные битумы и жидкие нефтеподобные битумы, не содержащие урана. Ореолы распространения тех и других битумов в плане и разрезе почти совпадают.

Битумы агрессивно замещают глинисто-карбонатный цемент и обломочные зерна кварца и полевого шпата. Уран в форме настурана находится главным образом в виде мелких включений в оксидеритах. Подчиненное значение имеет вкрапленность настурана в цементе песчаников.

По цвету пород в плане выделяются четыре зоны: неизменных красноцветных пород, зеленоцветных пород, сероцветов и зона максимального распространения обеленных пород.

Сероцветные породы на месторождении являются рудовмещающими. Они распространены в надсводовой части соляного купола и лежат непосредственно на брекчии кепрока. Рудные песчаники имеют темно-серую, коричневатую-серую и черную окраску в зависимости от количества урансодержащего битума и размера его включений. Серые песчаники обычно слабощементированные, рыхлые. В состав цемента входят гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, сульфиды железа, битума. Непосредственно в рудных зонах песчаники декарбонатизированы. В некотором удалении от рудных залежей в локальных участках серые песчаники плотно сцементированы кальцитом. Спорадически-термическими анализами устанавливается примесь доломита. Сульфиды железа (пирит, марказит) в серых песчаниках часто образуют тонкодисперсную густую вкрапленность с едва видимыми при больших увеличениях кубиками и удлиненными кристаллами. Различается несколько генераций пирита и марказита. Наиболее распространены сульфиды добитумной генерации, нередко замещаемые твердыми битумами. Наибольшее количество сульфидов железа отмечается вблизи скоплений урансодержащих битумов.

Обеленные породы располагаются среди зоны сероцветов в виде пятен, пространственно приуроченных к серии нарушений. Эти породы характеризуются рыхлостью, сыпучестью, имеют белый цвет, обусловленный окислением рассеянного органического вещества и развитием каолинита в цементе. Каолинит разъедает зерна полевых шпатов, которые обычно сохраняются в

виде реликтов, корродирует обломочный кварц. Наряду с каолинитом в цементе обеленных песчаников встречается дикцит (подтвержденный термограммами). Первичный карбонат в цементе отсутствует. В отдельных случаях наблюдаются новообразованные кристаллы кальцита, прорастающие вторичный каолинитовый цемент [77]. Пирит и марказит в обеленных песчаниках встречаются спорадически в виде свежих обычно крупных скоплений, кубиков и конкреций. Иногда отмечаются тонкозернистые пылевидные скопления, образующие в обеленных песчаниках темноокрашенные пятна и полосы. Отмечались также редкие скопления жидких битумов. Как сульфиды железа, так и битумы в обеленных песчаниках приурочены, как правило, к участкам повышенной трещиноватости пород и являются более поздними образованиями по отношению к процессам обеления песчаников.

Приведенные на рис. 24 данные свидетельствуют о перераспределении Fe, S и C в результате эпигенетических процессов. При переходе красных пород в зеленые происходит частичный вынос железа; оставшаяся часть железа преобразуется в сульфиды, сидерит, гидрослюда. Сероцветные породы содержат железа больше, чем красные, вследствие обогащения новообразованным пиритом и марказитом песчаников рудных зон. В обеленных породах, как и в зеленоцветных, отмечается дефицит железа.

Таким образом, к процессам вторичного минералообразования на месторождении относятся пиритизация, карбонатизация и декарбонатизация, окремнение, гидрослюдизация, каолинизация, образование урансодержащих битумов. Каждая эпигенетическая зона, как это было показано выше, характеризуется специфическим комплексом и интенсивностью эпигенетических изменений. Для всех зон характерна пиритизация, в той или иной степени являющаяся показателем восстановленности пород.

Весьма характерным является контроль оруденения восстановительной емкостью пород (рис. 25). Эпигенетическая геохимическая зональность является по существу окислительно-восстановительной зональностью, формирующейся вокруг рудной залежи в процессе ее образования. Интенсивность предрудных процессов восстановления — важный рудоконтролирующий фактор,

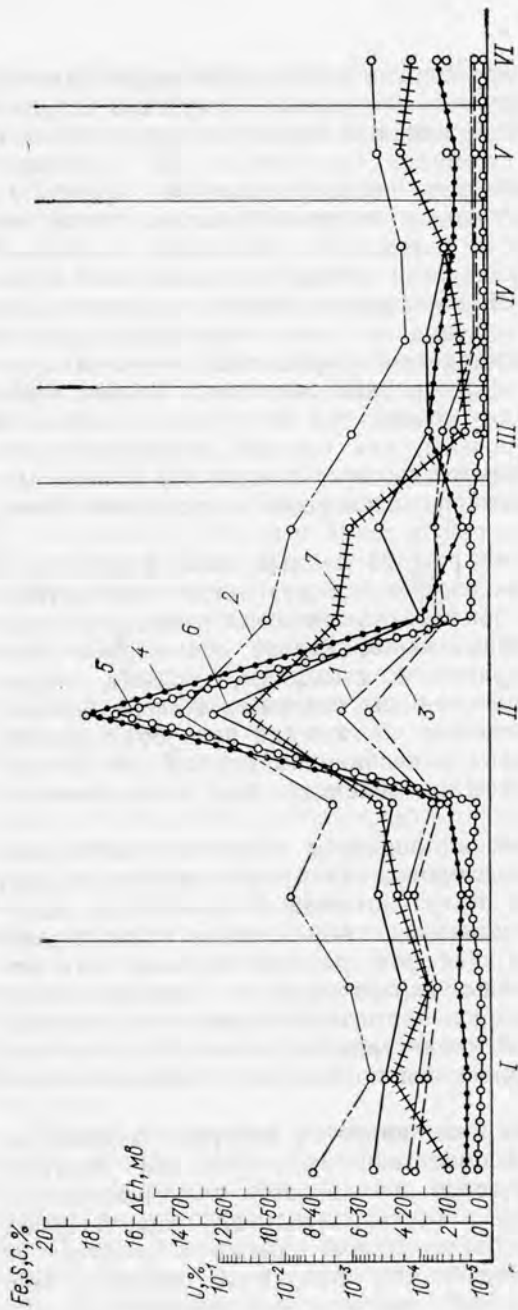


Рис. 24. Минералого-геохимическая характеристика пород продуктивной свиты по разрезу через урано-бл-тумную залежь. Средневзвешенные значения:

1 — восстановительная емкость (ΔE_h); 2 — сера общая; 3 — сера сульфидная; 4 — углерод общий; 5 — углерод органический; 6 — железо суммарное в пересчете на Fe_2O_3 ; 7 — уран; I — породы серые безрудные, новообразованные минералы — пирит, марказит, гидрослюда, каолинит, перекристаллизация карбонатов в цементе песчаников; II — породы серые рудовмещающие, новообразованные минералы — ураноносные битумы, пирит, марказит (несколько генераций), гидрослюда, каолинит, персогоженный кальцит, участки окварцевание (халцедон); III — породы обеселенные, новообразованные минералы — каолинит, дикиит, пирит, марказит; IV, V — породы серо-зеленые и зеленые, новообразованные минералы — гидрослюда в цементе, в меньшей степени сидерит, частичная перекристаллизация кальцита, вкрапленность пирита и марказита; VI — породы красные, неизмененные.

который может быть использован как поисково-оценочный критерий.

К анагенным месторождениям относится и крупнейшее по запасам урана месторождение США Амброзия-Лейк (шт. Нью-Мехико) в формации Моррисон [275].

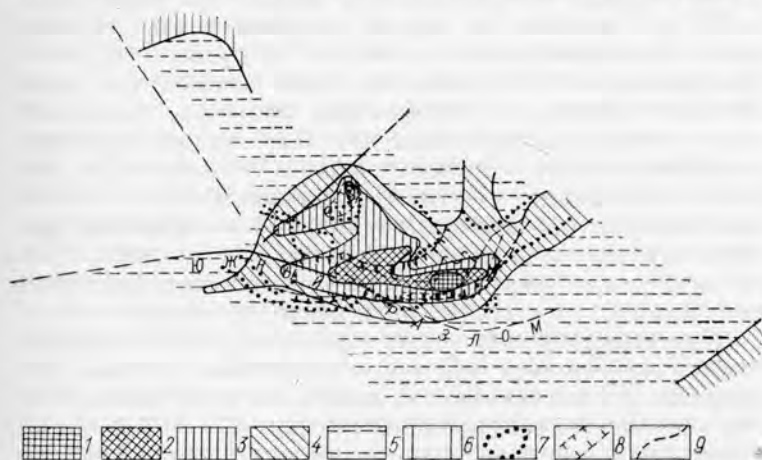


Рис. 25. Схема изменений восстановительной емкости пород вокруг залежи ураноносных битумов. Средневзвешенные значения ΔEh пород, мв:

1 — более 60; 2 — от 60 до 50; 3 — от 50 до 40; 4 — от 40 до 30; 5 — от 30 до 20; 6 — менее 20; 7 — контур распространения битумов (твердых и вязких); 8 — контур урановой минерализации; 9 — контур рудной залежи.

Основными рудовмещающими породами здесь являются плохо отсортированные конгломераты и крупнозернистые песчаники кварц-полевошпатового состава горизонта Вестуотер. Основные рудные залежи месторождения имеют пластово-линзовидную форму. В рудных песчаниках цементом является асфальтит (битум), который замещает обломочные зерна песчаников и кальцитовый цемент. Первичные руды (не измененные процессами последующего окисления) имеют черный или коричневый цвет в зависимости от содержания битума. Основной рудный минерал — коффинит, образующий вкрапленность в битуме.

Эпигенетическая минерализация широко представлена пиритизацией и кальцитизацией. На некоторых участках отмечается и декальцитизация. В первичнокрас-

ных песчаниках горизонта Вестуотер урановая руда сосредоточена в зонах восстановления, в которых преобладает серый цвет пород. Если в кровле рудной залежи залегают глины, то верхняя часть горизонта окрашена в красный, а подошва в серый цвет. Распространение углеводородов контролируется купольной структурой, а ореолы осветленных пород распространены гораздо шире, часто они встречаются и в безрудных участках. Предполагается [275, 306], что более поздние (по отношению к битумам) ураноносные растворы проходили через относительно большие площади, но уран концентрировался в структурных ловушках и лишь там, где были осаждающие агенты, т. е. в данном случае битум. Указывается, что количество урана, как правило, пропорционально количеству присутствующего битума. Зоны осветления (восстановления) песчаников Вестуотер используются в качестве поискового признака.

При выветривании восстановленные песчаники изменяются до розовых, желтых и оранжевых, причем, как правило, эти песчаники при окислении приобретают более светлые тона окраски, чем первичные красноцветы. Содержавшийся в них пирит превращается преимущественно в лимонит.

Для месторождения Амброзия-Лейк характерны также зональность пластового типа и роллы. Образование роллов связано с перераспределением урана первичных рудных залежей в результате образования зоны пластового окисления [301].

В районе Сан-Рафаэл-Свелл известны месторождения урансодержащих битумов [94] в воронках обрушения в песчаниках триасового возраста. Рудные тела имеют эллипсоидальную, плитообразную и прожилковую формы. Неокисленные руды содержат коффинит и настуран, диспергированные в хрупком асфальте. Породы, вмещающие урановую минерализацию, пиритизированы, характеризуются серой окраской, а в зоне поверхностного выветривания — желтовато-коричневой. Восстановленные участки отмечаются вдоль линий сбросов и по трещинам в полях обрушения, окруженных узкой зоной пород белого и палево-зеленого цветов, в цементе которых присутствуют новообразованный каолинит и иллит.

Признаком урановой минерализации в Сан-Рафаэл, по тем же данным, является также доломитизация, хотя

она и дорудная. Предполагается, что доломитизация, образование зон осветления пород и более поздняя урановая минерализация обусловлены воздействием восходящих растворов, а образование битумов явилось следствием полимеризации нефти.

Уран-битумные месторождения в осадочных породах известны и не в нефтегазоносных районах. Так, Н. П. Фомина [226] описала твердые урансодержащие битумы типа оксиантраколитов, локализованные в замковой части и на крыльях эродированной антиклинальной структуры, сложенной пестроцветными осадками верхнего палеозоя. Наибольшее количество урансодержащих битумов сосредоточено в линзующихся прослоях более грубозернистых и проницаемых пород, представляющих собой отложения древних речных русел. Битумы замещают карбонатный цемент пород, иногда образуют псевдоморфозы по карбонатным стяжениям, реже встречаются в секущих и послонных коротких прожилках.

Скопления урансодержащих битумов сосредоточены в нескольких горизонтах, отличающихся серой и зеленой окраской пород, с преимущественно глинистым цементом (каолинит и зеленая гидрослюда). Светлая окраска рудных горизонтов является поисковым признаком, при этом площади распространения ореолов осветленных пород, как правило, пропорциональны размерам рудных тел и количеству в них урансодержащего битума.

Эпигенетические изменения красноцветных пород над залежами углеводородов детально описаны О. И. Зеленовой и др. [82]. Они выделяют зону пиритизации (восстановления) с новообразованными пиритом, мельниковитом, хлоритом, кальцитом, гидрослюдами. Локальная декарбонатизация пород, проявленная на отдельных участках, сопровождается образованием алуни-та. В измененных породах отмечаются также новообразования кварца и титановых минералов — лейкоксена и рутила. Последние возникают при разложении ильменита и титансодержащих разновидностей биотита. Урановая минерализация в виде черней локализована в пиритизированных породах вблизи зон лимонитизации.

А. И. Зубов [83] описал урансодержащие битумы в карбонатных сероцветных породах (тип 14, см. табл. 18), но эпигенетические изменения пород на этом месторождении им не изучались.

Для уран-битумных месторождений в породах с первичносерой и светло-серой окраской наиболее типичны процессы, приводящие к оглеению и обелению рудопородных пород с появлением в них новообразованных прожилков кальцита, небольшого количества вторичного пирита и других сульфидов. На самых поздних стадиях обеления возможно появление лимонита и других оксидов железа.

Суммируя все сказанное выше, необходимо отметить, что эпигенетическая зональность и изменения пород на месторождениях анагенного типа весьма сходны с изменениями на месторождениях инфильтрационного типа в красноцветных формациях со скоплениями остатков растительности (тип 10), описанных в предыдущем разделе. Главная их особенность — вначале восстановление и оглеение пород, а затем, по мере воздействия циркулирующих в них вод, развитие процесса обеления (аргиллизационный), сопровождающегося интенсивным окислением органического вещества, каолинизацией, окремнением, кальцитизацией и пр. К этому этапу относится и урановая минерализация.

Глава 14. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Несмотря на большое разнообразие экзогенных месторождений урана, основной общей закономерностью образования промышленных руд в них является привнос $U(VI)$ разбавленными водными растворами и концентрация его в породах преимущественно в результате восстановления. В связи с этим процесс рудообразования контролируется тремя физико-химическими показателями: окислительно-восстановительным потенциалом (Eh) среды, концентрацией водородных ионов (pH) и активностью ионов урана в растворе. Эти показатели определяются многими химическими компонентами, которые могут находиться как в водах, так и в породах.

В гл. 6 показана роль природных органических веществ и продуктов их углефикации и полимеризации в геохимии урана. Кроме восстановительных свойств органических веществ существенное влияние на физико-химические условия рудоотложения оказывает CO_2 , являющийся конечным продуктом окисления органического

го углерода. Избыток CO_2 в водах влияет в первую очередь на условия привноса урана. Если в отсутствие CO_2 уран мигрирует только в растворах с окислительными потенциалами, то в карбонатных растворах уран может мигрировать в слабовосстановительной обстановке. Соответственно и восстановление U (VI) до U (IV) происходит в последнем случае при более восстановительных значениях потенциалов. Это вытекает как из термодинамических расчетов [256], так и из экспериментальных данных [169]. В природных условиях это обстоятельство выражается в возможности миграции урана в слабogleево́й обстановке. В частности, это относится к породам, содержащим Fe (II) преимущественно в виде силикатов и карбонатов, и к обеленным измененным породам.

Изучение восстановительной емкости вмещающих пород и руд как на экзогенных, так и эндогенных месторождениях показало, что для уранорудного процесса характерны вообще сравнительно умеренные восстановительные условия среды, менее восстановительные, чем, например, для золоторудного процесса. Тем не менее для экзогенного процесса образования урановых руд характерны довольно широкие диапазоны колебаний окислительно-восстановительного потенциала среды. Анализ минеральных ассоциаций и характера окolorудных изменений позволяет выделить два типа окислительно-восстановительных условий рудоотложения (или геохимических барьеров): резковосстановительные и умеренновосстановительные. Каждый из этих типов характеризуется определенной ассоциацией новообразованных минералов.

Резковосстановительные геохимические барьеры характерны для месторождений в породах, в избытке обогащенных органическими веществами и в связи с этим обладающих высокой восстановительной емкостью (битумы, угли, скопления углефицированных остатков растительности и т. п.).

Умеренновосстановительные условия имеют место в тех рудных скоплениях, где осадителями урана являлись преимущественно сульфиды и другие минералы Fe (II) при незначительном количестве органических веществ. Эти два типа геохимических барьеров довольно часто встречаются и в пределах одного месторождения; иногда первоначальный облик месторождения, характе-

ризовавшийся резковосстановительными барьерами, преобразован более поздними процессами, и мы находим только реликты этих барьеров.

В резковосстановительных условиях потенциалзадающими компонентами в системе раствор — порода являются соединения углерода, сероводород и, возможно, атомарный водород; в умеренновосстановительных — преимущественно система $S^{2-} - S^{6+}$, часто $Fe^{2+} - Fe^{3+}$.

В рудах, образованных в резковосстановительных условиях, уран, как правило, бывает представлен уранинитом, настураном, коффинитом и тонкодисперсными включениями окислов в органическом веществе. Урановые минералы находятся в тесной ассоциации с сульфидами железа. Для первичных руд уран-ванадиевых месторождений плато Колорадо характерны также монторезит, роскоэлит, халькопирит, галенит, сфалерит, ковеллин; для уран-битумных месторождений — кварц, кальцит, иногда флюорит, сфалерит, галенит.

В табл. 19 показана приблизительная последовательность образования эпигенетических минералов на одном из уран-битумных месторождений, изучавшемся Л. С. Евсеевой. Эпигенетическое преобразование пород на этом месторождении продолжается и в настоящее время в связи с процессами окисления жидких битумов. Весьма характерно присутствие киновари в рудах нижних горизонтов месторождения. Уран в рудах представлен самостоятельными минералами — смолкой, чернью, коффинитом, а также тонкодисперсными окислами в битумах. Незначительная часть урана находится в ассоциации с битумами в недиагносцируемой форме.

Для месторождений анагенного типа, по-видимому, возможны проявления рудной (но не урановой) минерализации в ранние этапы эволюции очагов разгрузки подземных вод — этапы, являющиеся по отношению к урану дорудными. Так, например, киноварь на описываемом месторождении является явно дорудной и локализуется в гораздо более восстановительных условиях, чем уран. На других месторождениях к подобным образованиям можно отнести галенит, арсенопирит, ковелин и др. Эта минерализация может быть связана с этапами восстановительного эпигенеза, обусловленного разгрузкой глубоких вод с повышенной температурой. Необходимо отметить также многоэтапность минералообразования и сложную цикличность смены геохимических ус-

Таблица 19

Примерная схема последовательности образования эпигенетических минералов и битумов (на одном из анагенных месторождений)

Минералы	Восстановление		Обеление (аргиллизация)	
	Дорудный этап	Рудный этап	Послерудный этап	
Пирит	■	■	■	■
Марказит	■	■	■	■
Кальцит	■	■	■	■
Сидерит	■	■	■	■
Гидрослюда	■	■	■	■
Монтмориллонит	■	■	■	■
Монтмориллонит хромсодержащий	■	■	■	■
Каолинит	■	■	■	■
Диккит	■	■	■	■
Халцедон	■	■	■	■
Опал	■	■	■	■
Кварц	■	■	■	■
Битумы: твердые урансодержащие	■	■	■	■
твердые цветные	■	■	■	■
жидкие	■	■	■	■
Настуран	■	■	■	■
Коффинит	■	■	■	■
Иордизит	■	■	■	■
Кинобарь	■	(?)	■	■

ловий на месторождениях данного типа. Приведенная в табл. 19 схема очень упрощена, но и она отражает многоэтапность внедрения углеводородов в породы.

В умеренно- или слабовосстановительных условиях в рудах преобладают черни — порошоквидные окислы урана с высоким кислородным коэффициентом, настуран и уранинит имеют подчиненное значение. Наряду с сульфидами железа, меди и других металлов часто встречается гематит. Гематит в подобной ассоциации, по всей

видимости, можно считать индикатором умеренновосстановительной и слабокислой сред рудоотложения. Подобная ассоциация характерна для сульфатных сред, в присутствии же карбонатов имеет место ассоциация уранинит — пирит — сидирит (рис. 26, 27).

Очевидно, что гематит в рудах может образоваться и после рудоотложения, в результате окисления минералов, содержащих Fe (II), путем замещения сидерита, биотита, магнетита и других минералов или же в результате старения (обезвоживания) лимонита. Последнее наблюдается чаще в рудах и породах, подвергшихся древним процессам окисления. Новообразование кальцита в рудах более всего отмечается на тех месторождениях, где в рудном процессе принимают участие продукты метаморфизма органических веществ, в частности CO_2 . Присутствие органических кислот в растворе вызывает растворение и переотложение SiO_2 , что сопровождается образованием прожилков и гнезд кварца.

Схема последовательности образования эпигенетических минералов на одном из инфильтрационных месторождений в прибрежно-морских сероцветных песчаноглинистых отложениях показана в табл. 20 [91]. В таблице включены только те минералы, образование которых связано с процессом формирования пластовой рудоконтролирующей зональности. Для рудной зоны, находящейся в области геохимического барьера, характерна ассоциация урановых черней и смолков с сульфидами железа, а на отдельных участках — также с молибденовыми минералами и самородным селеном. Иногда встречается коффинит. По тем же данным [91], для урана в коффините из инфильтрационных месторождений отмечается более высокий кислородный коэффициент ($\text{UO}_{2.667}$), чем для других коффинитов, описанных в литературе.

Обобщая данные американских исследователей, касающиеся условий образования урановых месторождений в осадочных формациях плато Колорадо [51, 227, 281], можно отметить следующее:

1) рудоносные растворы на плато Колорадо по общему химическому составу были близки к современным подземным водам; растворы имели преимущественно нейтральную и слабощелочную реакцию, окислительные и слабовосстановительные значения потенциалов;

2) уран мог мигрировать в виде уранил-дикарбонат-

Примерная схема последовательности образования эпигенетических минералов (на одном из инфильтрационных месторождений) [91]

Минералы	Зона ураноаккумуляции	Зона пластового окисления	Восстановленные участки в зоне окисления	Зона поверхностного окисления
Урановые черны и смолка	■			
Корффинит	■			
Натроотенит				■
Шрекингерит				■
Силикаты, ванадаты урана				■
Сульфиды железа	■		■	
Галенит (?)	▬▬▬			
Иордизит	■			
Фемолит			▬▬▬	
Ильземанит	■			
Самородный селен		■		
Гематит			■	
Окислы железа		■		■
Окислы марганца		■		■
Самородная сера		■		
Ярозит				■
Гипс				■
Целестин				■

ного комплексного иона в нейтральных растворах и в виде уранил-трикарбонатного — в слабощелочных; в связи с этим присутствие в растворах CO_2 и ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- оказывало существенное влияние на концентрацию, устойчивость и миграцию урана в растворах;

3) осаждение урана, ванадия, сульфидов меди, железа и других металлов из растворов происходило в результате восстановления; восстановительными агентами

являлись органические вещества, сероводород, возможно, водород;

4) в период рудообразования формировался довольно простой минеральный парагенезис: уранинит (?) (окислы урана состава UO_{2+x}), коффинит $UO_2(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, монтрозеит $VO(OH)$, силикаты ванадия, пирит, халькопирит, барит, халькозин, кальцит, кварц и гипс; в результате послерудных процессов гипергенного окисления этот минеральный комплекс значительно усложнился;

5) термодинамические расчеты показывают, что углеродистые вещества и сероводород обладают восстановительными свойствами, достаточными для осаждения уранинита (?) и монтрозеита из разбавленных водных растворов при $25^\circ C$; тем не менее Гаррелс и другие склонны считать, что рудообразующие растворы на плато были нагретыми, но их температура не могла превышать $100-120^\circ C$ — предела, выше которого карбонатные комплексы уранила становятся неустойчивыми.

Активность ионов урана в водах, являющихся рудообразующими растворами, по всей видимости, может колебаться в значительных пределах. Несомненно, что повышенное (до $n \cdot 10^{-4}$, $n \cdot 10^{-5}$ г/л) содержание урана в водах — весьма положительный фактор. Однако эффективность процесса рудообразования, как уже было показано выше, зависит от очень многих геологических и геохимических факторов, среди которых немаловажную роль играет длительность периода рудообразования, создаваемая продолжительной стабильностью благоприятных геологических и гидрогеологических условий. В связи с этим роль активности ионов урана в водах как рудообразующего фактора относительна. Судя по парагенным ассоциациям минералов, кислотность — щелочность растворов при экзогенном рудообразовании колеблется в довольно широких пределах — от слабокислых до слабощелочных значений pH.

Глава 15. ЭЛЕМЕНТЫ — СПУТНИКИ УРАНА

Экзогенные месторождения характеризуются обширным спектром сопутствующих урану элементов, но далеко не все эти элементы являются постоянными спутниками и имеют прямую геохимическую связь с ураном.

Так, в ураноносных черных сланцах часто встречаются в повышенных количествах Cu, Ni, Co, W, Sn, Mo, V, TR, Se и другие, но устойчива только ассоциация U—Mo—V—P.

Сингенетические ураноносные фосфориты могут содержать в повышенных количествах Ni, Pb, V, Zn, Mo, Cr, P, As, Sr, TR. Фосфатизированные костные остатки содержат Mo, Ni, Co, Cu, Zn. Обширный спектр элементов в сингенетических месторождениях связан, видимо, с тем обстоятельством, что в процессах концентрации элементов здесь большую роль играют, помимо восстановления, обменные реакции и сорбция.

В экзодиагенетических месторождениях, локализованных в аллювиально-пролювиальных пестроцветках, состав элементов — спутников урана очень непостоянен и связан с составом пород в областях сноса [22]. Спорадически в них встречаются Cu, Pb, V, As, P, Mo, Se и др. В молодых торфяниках устанавливаются повышенные количества Be, Y, Ce, La, Th и др.

В эпигенетических месторождениях геохимический спектр элементов зависит от состава рудовмещающих пород и пород — источников урана. В процессе их образования происходит наложение одной геохимической ассоциации элементов (привнесенной) на другую (существующую в породе), как это отмечалось А. А. Сауковым [181] для многих природных геохимических обстановок. В общих чертах месторождения, локализованные в красноцветных формациях, в особенности анагенные, характеризуются большим разнообразием сопутствующих элементов, чем инфильтрационные месторождения в сероцветных терригенных формациях. Это объясняется, вероятно, тем, что для пород красноцветных формаций вообще характерно обогащение многими металлами и редкими элементами (Cu, Ba, Cr, V, Ni, реже Be, Co, Pb, Mo, U, иногда Zn, Ag, Ge, As). В ураноносных битумах анагенных месторождений в красноцветных формациях встречаются в повышенных количествах V, Ni, Co, Mo, Mn, Cr, Cu, Pb, Zn, As, Sb, F, Sn, Hg. Широкий спектр элементов здесь обусловлен отчасти и многоэтапностью их образования.

В инфильтрационных месторождениях спектр элементов несколько уже. В терригенных сероцветных толщах руды содержат часто Se, V, Mo; в угленосных формациях устойчивыми спутниками урана являются Mo,

V, Ti, Zn, реже Pb, Sn, Ni, Cu, иногда Ge, Se, Ga, Be, Re.

В битуминозных и нефтеносных карбонатных толщах урановые руды содержат в повышенных количествах V, Mo, Pb, Ni, Co, Cu, Se, Bi, Cr, F и др.

Физико-химические условия рудообразования также оказывают существенное влияние на состав ассоциаций элементов и их состояние. Так, в слабовосстановительных условиях возможна ассоциация: V^{4+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , U^{4+} , U^{6+} , Sb^{3+} , As^{3+} , Se^0 , Cu^+ и др.; в сильновосстановительных условиях — ассоциация U^{4+} , V^{3+} , Sb^0 , As^0 , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Se^{2-} , Cu^0 и др.

При эпигенетическом рудообразовании ассоциации элементов — спутников урана обусловлены в целом сходством тех или иных химических свойств этих элементов со свойствами урана.

К наиболее часто встречающимся относятся элементы, обладающие следующими свойствами: переменной валентностью, высокой миграционной способностью в окисленном состоянии и низкой — в восстановленном; тесной геохимической связью с природными органическими веществами; высокой способностью к комплексообразованию с теми же аддендами, что и уран; халькофильностью (хотя уран в природных условиях не образует сульфидов, но в восстановительном состоянии он устойчив в равновесии с ионами HS^- и S^{2-} , а также с сульфидами железа и других металлов); осаждением гидроокисей из водных растворов при pH, близких к pH осаждения гидроокислов урана.

Молибден. Встречается в природе в валентных состояниях +4, +5 и +6, в окислительных условиях зоны гипергенеза обладает высокой подвижностью и мигрирует в форме молибдат-аниона. Повышенное содержание Mo часто наблюдается в почвах и захороненных растительных остатках в осадочных породах. Причины осаждения молибдена из водных растворов в зоне гипергенеза следующие [231]: образование труднорастворимых солей с Fe^{3+} , Pb, Cu, Ca, Mg и UO_2^{2+} -ионом; сорбция гидроокислами железа и углистым органическим веществом; восстановление молибдена в средах, содержащих H_2S , и осаждение в виде нордизита, водных соединений дисульфида Mo, трехсернистого Mo или даже молибденита (в углях).

По величине окислительно-восстановительного потенциала система $\text{Mo}^{5+} - \text{Mo}^{6+}$ находится в ряду [231]: в кислой среде — $\text{Cu} < \text{U} < \text{Fe} < \text{Mo} < \text{W} < \text{Mn}$, в щелочной среде — $\text{W} < \text{Mo} < \text{Fe} < \text{U} < \text{Mn} < \text{Cu}$.

В щелочных средах Mo^{5+} менее устойчив и может окисляться соединениями Fe(III) , U(VI) и Cu(II) . Таким образом, молибден может ассоциировать с ураном в довольно широком диапазоне геохимических условий: в восстановительных обстановках — в форме гипергенных сульфидов и в ассоциации с углистыми веществами, в окислительных — в виде сульфатов и молибдатных солей различных металлов, в том числе урана.

Хром. В природе встречается в валентных состояниях +3 и +6. Соединения Cr(VI) устойчивы только в резкоокислительных условиях, в умеренноокислительных и восстановительных средах устойчивы соединения Cr(III) [172]. В поверхностных условиях хром мигрирует в слабощелочных кислородсодержащих водах в форме хроматов вместе с соединениями урана. В ходе восстановительных процессов Cr(VI) восстанавливается до Cr(III) при более высоких значениях Eh , чем уран и железо, в связи с чем он может концентрироваться в окисленных (по Fe) породах. Нормальные окислительные потенциалы хрома следующие [118]: в кислой среде $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $Eh = +1,33$ в, в щелочной среде $\text{Cr(OH)}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$, $Eh = -0,13$ в.

Ванадий. Это весьма частый спутник урана в процессах гипергенного рудообразования, что обусловлено рядом причин, из которых наиболее важными являются высокая чувствительность ванадия к смене окислительно-восстановительных условий, связь геохимической истории ванадия в биосфере с органическими веществами и способность урана к образованию уранил-ванадатных солей. Ванадий в природных соединениях встречается в валентных состояниях +3, +4 и +5, с кислородом образует окислы V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , с серой — сульфид V_2S_3 ; мигрирует в форме аниона VO_4^{3-} и комплексных органических соединений. Ванадий ассоциирует с ураном в широком диапазоне геохимических условий (рис. 28). В ассоциации с соединениями V(III) может быть в равновесии только U(IV) . Соединения V(IV) могут встречаться как с U(IV) , так и с U(VI) . Окислы

V (V) и ванадаты устойчивы только в равновесии с соединениями U (VI).

Медь. В двухвалентном состоянии медь обладает высокой миграционной способностью в сильноокислых водах, средней — в слабоокислых. В нейтральных и щелочных водах Cu^{2+} мигрирует плохо; Cu^+ малоподвижна.

Большую роль в миграции меди, так же как и урана, играют ее растворимые органические соединения, карбонатные комплексы, а также хорошо растворимые сульфаты, хлориды, нитраты. Медь легко осаждается из водных растворов под действием H_2S и при взаимодействии с ионами CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} и VO_4^{3-} . Восстановителями Cu^{2+} кроме H_2S являются сульфиды железа и цинка и органические вещества. Сульфиды меди, в свою очередь — восстановители урана, что проявляется особенно ярко в процессах вторичного обогащения на сульфидных месторождениях. Медь наряду с ванадием — спутник урана на некоторых экзогенных месторождениях, образованных при участии растительных органических веществ (плато Колорадо). Содержание ее в урановых рудах иногда достигает промышленных кондиций.

Селен. Это спутник урана в процессах его концентрации в осадочных породах, преимущественно в условиях аридного климата. В условиях зоны гипергенеза селен может находиться в виде элементарного Se^0 , селенит SeO_3^{2-} , селенид Se^{2-} и селенат SeO_4^{2-} -ионов, но наиболее распространенными формами являются Se^0 и, реже, селениты (HSeO_3^- и SeO_3^{2-}), так как селенаты

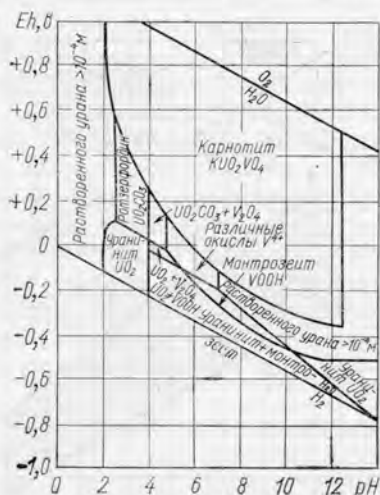


Рис. 28. Равновесные отношения соединений урана и ванадия в водном растворе при 25° С и давлении 1 атм. Суммарная концентрация ванадия — 10^{-3} М, карбонатов — 10^{-1} М, калия — 10^{-3} М [51].

устойчивы только в средах с очень высокими значениями Eh (рис. 29) [186, 249].

Селен, так же как и уран, обладает высокой контрастностью миграции в состоянии разных валентностей, что создает возможность его осаждения при смене окислительных условий восстановительными. В зоне гипергенеза в условиях кислых сред преобладает элементарный селен и реже селениты (SeO_3^{2-}). Поэтому в кислых водах соединения U (IV) и U (VI) преимущественно ассоциируются с элементарным селеном и реже с селенитами. В нейтральных и слабощелочных водах окисление селена может привести к образованию селенитов и селенатов. Последние легко растворимы и могут мигрировать вместе с соединениями U (VI). Поэтому в щелочных и нейтральных растворах вполне возможна ассоциация уранила или карбонатных комплексов урана с селенат- или селенит-ионами.

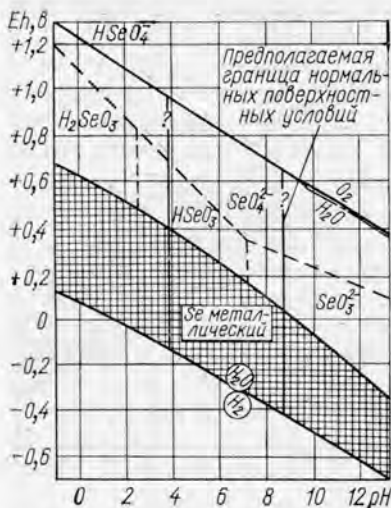


Рис. 29. Стабильные поля селена (по материалам Дегахея, Пурбакса и Ван Риссельборга, переложенным на диаграмму Колеманом (по книге Н. Д. Синдеевой) [188].

Восстановление селенит-иона происходит при более высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала, чем соединений U (VI). Иначе говоря, в ходе восстановительных процессов в зоне гипергенеза селен будет восстанавливаться и осаждаться из растворов раньше, чем уран. Породы в зоне окисления могут быть обогащены элементарным селеном.

Рений. Как известно, рений — один из наименее распространенных в земной коре элементов, но его ассоциация с ураном на экзогенных урановых месторождениях явление довольно частое. Это связано с высокой миграционной способностью рения и сходством условий концентрации рения и урана в зоне гипергенеза.

В природе рений встречается преимущественно в валентных состояниях $+4$ и $+7$ (не исключается и валентная форма $+5$), резко различающихся по миграционной способности. В водных растворах рений мигрирует в виде перренатов и, возможно, комплексных соединений, подобно молибдену и урану. Рений тесно связан с органическими веществами растительного происхождения, что объясняется отчасти способностью растений накапливать его при жизни, а отчасти восстановлением и концентрацией ископаемыми растительными остатками из подземных вод. В виде изоморфной примеси рений может присутствовать в молибдените вследствие близости ионных радиусов рения и молибдена, сходства кристаллических решеток и химических свойств их бисульфатов. Рений чаще всего бывает спутником урана в тех месторождениях, где концентрация урана происходила при непосредственном участии или косвенном влиянии органических веществ растительного происхождения.

Сопоставляя особенности миграции урана и других элементов в зоне гипергенеза, нетрудно заметить, что при образовании урановых руд должна формироваться определенная геохимическая зональность в пространственном распределении этих элементов во вмещающих породах. Зональность эта, очевидно, будет зависеть от характера химических реакций, обусловивших концентрацию урана в данных породах. Весьма показательны в этом отношении результаты изучения распределения урана, молибдена и селена в роллообразной рудной залежи на границе выклинивания зоны пластового окисления [91, 124] (рис. 30). Причиной осаждения элементов здесь является восстановление на геохимическом барьере. В результате этого последовательность осаждения этих элементов соответствует значениям их окислительно-восстановительных потенциалов: вначале осаждается селен, затем уран, затем сульфиды молибдена.

Подобным же образом происходит образование полей повышенных концентраций хрома вблизи некоторых урановых залежей: хром или ассоциирует с минералами $U(VI)$, или же, если этих минералов нет, локализуется в более окислительной обстановке, чем минералы $U(IV)$. Очевидно, что при осаждении урана и его спутников вследствие изменения рН среды (а не Eh) во вмещающих породах формируется иная зональность, соответ-

ствующая значениям рН гидролиза и осаждения соединений этих элементов.

Таким образом, изучение особенностей распределения элементов-спутников на площадях развития урановой минерализации может быть использовано не только в качестве поискового признака, но и для расшифровки процессов рудообразования.

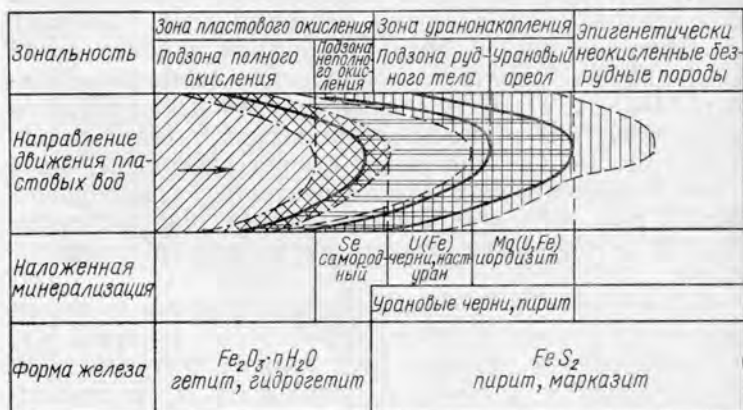


Рис. 30. Схема распределения урановой, селеновой и молибденовой минерализации [92]:

1 — граница выклинивания зоны пластового окисления; 2 — граница распространения селеновой минерализации; 3 — граница распространения молибденовой минерализации; 4 — зона пластового окисления; 5 — зона ураноаккумуляции; 6 — селеновая минерализация; 7 — молибденовая минерализация.

Глава 16. РАДИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

Возраст оруденения, источники урана и условия нарушения радиоактивного равновесия

Многие известные экзогенные эпигенетические месторождения урана по условиям распределения радиоактивных изотопов представляют собой крайне неравновесные системы, и исследование закономерностей нару-

шения радиоактивного равновесия составляет одно из важных направлений геохимического изучения этих месторождений. Интерес к данному вопросу обусловлен не только тем, что неравновесность руд создает определенные трудности при проведении разведочных работ. В значительной степени он предопределен спецификой геохимических условий локализации уранового оруденения и направленностью миграции урана в рудоносных структурах, указывающими на возможность существования по крайней мере в некоторых случаях прямой связи нарушений радиоактивного равновесия с рудообразующими процессами.

Значительная часть известных эпигенетических месторождений в осадочных породах контролируется структурами, сформировавшимися в третичные фазы тектонической активизации, следовательно, их образование можно относить к поздне третичному и четвертичному времени. Например, для одного из рудных районов СССР предполагается, что развитие рудообразующих инфильтрационных процессов началось в конце неогена (плиоцен), продолжалось в течение четвертичной эпохи и не закончилось в настоящее время [22]. Однако достоверность оценок времени рудообразования по геологическим критериям определяется не только надежностью данных, освещающих историю геологического развития того или иного района, но и правильностью выбора исходной генетической концепции.

Применение уран-свинцового метода встречает объективные трудности и даже в наиболее благоприятных условиях приводит к несогласующимся результатам. Причины несогласий обычно не получают однозначного объяснения. Так, по мнению Стиффа с сотр. [300], несогласия возрастов руд плато Колорадо обусловлены поступлением в настуран в момент его образования древнего, радиогенного свинца. Предложенный этими авторами средний возраст руд плато Колорадо (около 70 млн. лет) многие геологи восприняли как факт, хотя авторы указывали, что это значение может оказаться завышенным. Фактический возраст оруденения мог быть меньше самых низких значений, определенных уран-свинцовым методом (22 млн. лет). Позднее Миллер и Калп [141] пришли к заключению, что возраст многих образцов настурана занижен вследствие частичной потери радиогенного свинца (преимущественно

^{206}Pb), и выделили два основных этапа рудоотложения — около 110 и 210 млн. лет назад. При этом, однако, они допускают, что процессы мобилизации и перетотложения руд происходили на протяжении всей истории плато Колорадо.

Как указывает Харшман [279], возраст урановых месторождений, связанных с третичными бассейнами Вайоминга (США), не определен с достаточной достоверностью. Грубые оценки возраста с помощью уран-свинцового метода, выполненные по нескольким пробам с месторождений Ширлей-Бейсин и Паудер Ривер-Бейсин, дают соответственно 17 млн. и 4,5—13 млн. лет. По мнению Харшмана, возраст порядка 10—15 млн. лет приемлем, поскольку в позднемиоценовое время на границах бассейнов Вайоминга происходили поднятия, что привело к резкому усилению эрозии и, очевидно, породило гидродинамический цикл, благоприятный для формирования оруденения.

В связи с использованием уран-свинцового метода необходимо обратить внимание на два очень важных обстоятельства. Как следует из приведенных данных, формирование некоторых месторождений, возможно, относится к столь близкому времени геологической истории, для которого уран-свинцовый метод пока не может обеспечить приемлемой точности результатов. Кроме того, что особенно важно, в этом случае ограничивается свобода выбора модели возрастных определений. Как известно, при оценках возраста древних месторождений обычно предполагается, что время формирования оруденения бесконечно мало по сравнению с временем его дальнейшего существования. Однако такая модель применима далеко не ко всем молодым месторождениям и в каждом конкретном случае практического использования требует определенного обоснования.

В связи с невысоким содержанием урана в растворах и сравнительно небольшой скоростью движения последних (для песчаников $K_{\phi} = 1 \div 5$ м/сутки) время, необходимое для образования крупного месторождения, должно исчисляться миллионами лет. В предельном случае время формирования месторождения может быть идентично времени его существования. Таким образом, применение уран-свинцового метода может привести к искаженному представлению о длительности рудообразующего процесса.

На некоторых месторождениях вследствие развития процессов пластового окисления и переотложения урана происходит последовательное омоложение рудных залежей, что еще более ограничивает возможность применения уран-свинцового метода. В таких случаях исследование нарушений радиоактивного равновесия и контролирующих их факторов приобретает особенно большое значение.

До недавнего времени возможности более или менее уверенной идентификации первичных (т. е. непосредственно связанных с рудообразующими процессами) нарушений равновесия по существу ограничивались рудами, приуроченными к четвертичным отложениям. Оценка факторов нарушения равновесия для месторождений, связанных с породами более древнего возраста, стала возможной лишь после открытия эффекта разделения изотопов урана, приведшего к широкому использованию изотопного анализа урана в качестве инструмента изучения гипергенных, в том числе и рудообразующих, процессов. Для этой цели используют, в частности, способность молодых гипергенных минералов урана иметь своеобразную метку благодаря присутствию избыточного количества ^{234}U .

Использование данных об изменении изотопного состава урана существенно расширило возможности определения возраста радиогеохимическими методами. Однако и в этом случае удается фиксировать события, относящиеся в основном к четвертичному периоду (в интервале около 1,5 млн. лет). Тем не менее это не означает, что наиболее интересные для нас первичные нарушения радиоактивного равновесия могут быть присущи только месторождениям собственно четвертичного возраста. Расчеты показывают, что при определенных условиях достаточно отчетливые изменения изотопного состава урана могут быть обнаружены и на месторождениях, формирование которых, начавшись в плиоцене и даже в позднем миоцене, продолжалось в четвертичном периоде (табл. 21).

Достаточно очевидно, что возможность идентификации первичных нарушений равновесия во многом зависит от исходного значения изотопного отношения урана, которое, в свою очередь, определяется характером источника урана. Вопрос о возможных источниках урана для образования экзогенных эпигенетических месторож-

Таблица 21

Изменение изотопного состава урана в рудной залежи в зависимости от времени при равномерном привносе урана ($\gamma=3,0$)

Время, млн. лет	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Время, млн. лет	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
0,00	3,00	4,00	1,18
0,25	2,45	5,00	1,14
0,50	2,09	6,00	1,12
0,75	1,85	7,00	1,10
1,00	1,68	8,00	1,09
1,25	1,56	9,00	1,08
1,50	1,47	10,00	1,07
1,75	1,41	11,00	1,065
2,00	1,36	12,00	1,06
3,00	1,24	13,00	1,055

дений является весьма сложным и для некоторых рудных районов до сих пор не нашел однозначного решения.

Судя по имеющимся данным [72, 133, 272, 281], большинство американских исследователей полагает, что источником урана для месторождений плато Колорадо послужили вмещающие или прилегающие породы. Такими породами в этом районе являются граниты горного обрамления, вулканические туфы и песчаные породы, содержащие вулканический пепел. Многие геологи также считают [133], что источником урана могли служить осадочные породы.

Рошолт и Бартель [292] исследовали распределение урана, тория и свинца, а также изотопные соотношения этих элементов в породах и образцах полевого шпата из различных участков Гранитных гор (шт. Вайоминг). Полученные данные позволили сделать вывод, что в течение кайнозоя из гранитных пород до глубины 9 м выщелочены многие десятки тысяч тонн урана. Предполагается, что с этим процессом связано формирование урановых месторождений, приуроченных к третичным бассейнам Вайоминга.

Для некоторых рудных районов СССР характерно близкое соседство ураноносных осадочных пород с эродированными массивами палеозойских гранитов и кремнистых сланцев с повышенным содержанием рассеянного урана. Эти массивы могли явиться источником урана для месторождений в осадочных породах.

Учитывая данные, приведенные в гл. 9, можно предположить, что из пород, рассматриваемых в качестве источника рудного вещества, в большинстве случаев поступал уран, в той или иной степени обогащенный изотопом ^{234}U . Однако наиболее благоприятные условия, вероятно, возникали при выщелачивании урана из гранитоидов.

В связи с идентификацией первичных нарушений радиоактивного равновесия в рудах важное значение приобретают вопросы, касающиеся устойчивости изотопных сдвигов в водах, имеющих определенную область питания, в аспекте геологического времени (вследствие изменений климатических условий, степени промытости соответствующих горизонтов пород — источников урана и т. д.). Ответить на эти вопросы можно, основываясь преимущественно на косвенных данных. Например, П. И. Чалов с сотр. [237] при определении возраста урана озера Иссык-Куль (задача по существу аналогична тем, которые возникают при изучении молодых рудных аккумуляций урана) исходили из постоянства изотопных сдвигов в водах поверхностного стока за время существования озера, учитывая лишь независимость значений γ от сезонных климатических изменений. Такой подход, безусловно, представляет интерес, однако для наших целей, очевидно, более пригодны наблюдения за значениями γ в водах близких по составу пород, расположенных в различных районах. По мнению Н. Г. Сыромятникова [211], идентичность средних значений γ в гранитных массивах разного возраста из разных районов Казахстана является важным доказательством временной устойчивости изотопных сдвигов в водах подземного стока. Правда, этот же автор указывает на возможность некоторого уменьшения γ при переходе из южных районов Казахстана (пустынный ландшафт) в северные (степной ландшафт), но это предположение нуждается в дальнейшей проверке. Данные по другим районам СССР весьма отрывочны. Среди вод гранитов встречаются разности, обедненные изотопом ^{234}U , но крайне редко [239]. Учитывая совокупность имеющихся данных, гипотезу о постоянстве изотопных сдвигов урана в водах в течение длительного времени можно принять только условно. Как будет показано, в некоторых случаях эта условность может быть устранена путем независимой реконструкции первоначальных изотопных сдвигов в рудах.

Другая категория трудностей связана со сложностью анализа факторов, контролирующих изменения изотопного состава урана в жидкой фазе непосредственно в процессе миграции. При последовательной смене состава пород, по которым происходит циркуляция урансодержащих растворов, изотопный состав урана может изменяться либо за счет дополнительного выщелачивания урана, либо вследствие разбавления водами с иным соотношением ^{234}U и ^{238}U . Наряду с этим постоянным фактором изменений изотопного состава урана при смене условий равновесия в системе раствор — порода являются процессы межфазового изотопного обмена [209, 239]. Поскольку особенности развития явлений обмена в различных природных обстановках изучены крайне слабо, неправильное истолкование причин изменений изотопного состава урана может существенно исказить представление о вкладе отдельных комплексов пород как источников урана. Вероятность таких ошибок особенно велика для месторождений, которые образовались в результате миграции урана издалека.

Установление первичной природы изменений изотопного состава урана в рудных залежах и прослеживание пути миграции урана для выявления его источников очень легко осуществляются в тех случаях, когда оруденение локализуется либо непосредственно в питающих породах, либо вблизи от них, а возраст оруденения меньше или сравним с периодом полураспада ^{234}U . Как правило, такие объекты малоперспективны в промышленном отношении. Однако их изучение интересно тем, что позволяет не только проверить генетические выводы, базирующиеся на анализе пространственного размещения месторождений, их тяготения к тем или иным горным породам или зонам, но и выявить многие особенности развития рудообразующего процесса, недоступные определению другими методами.

Радиоактивные изотопы в ураноносных торфяниках

Учитывая сказанное выше, целесообразно начать рассмотрение радиогеохимических особенностей экзогенных месторождений урана с наиболее простых случаев. С этой точки зрения весьма благоприятными объектами являются молодые ураноносные торфяники, поскольку для них нижний предел возраста оруденения может быть

легко установлен независимым путем, локализация оруденения обычно определяется современными геоморфологическими и гидрогеологическими условиями, а источник выноса урана располагается достаточно близко. Один из таких торфяников был детально изучен В. В. Чердынцевым с сотр. [239, 241].



Рис. 31. Изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в торфянике [239].

Слои торфа преимущественно низинного типа (общая мощность 0,3—4,5 м) залегают на четвертичных аллювиальных песках и супесях (5—15 м), которые, в свою очередь, подстилаются пестроцветными алевритами и песчаниками пермского возраста. Последние также слагают борт долины, к которому прилегает торфяная залежь (рис. 31). Водно-минеральное питание торфяника осуществляется за счет притока грунтовых вод из коренных пород и влияния поверхностных водотоков. Уран накапливается в основном непосредственно в слоях торфа, где уран-ториевое отношение достигает 50—1250, и в меньшей степени в подстилающих песках.

Ионий-ториевое отношение в образцах торфа колеблется в пределах 21—400, тогда как в водах, питающих торфяник, оно составляет несколько единиц. Это однозначно свидетельствует о том, что ионий образовался в торфянике в основном при распаде урана. Вместе с тем низкие значения ионий-уранового ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) отношения (порядка 0,06—0,21 в торфах и не более 0,16 в подстилающих песках) хорошо согласуются с представлением о формировании торфяника в голоцене. Возраст древесины из средней части торфяника, определенный радиоуглеродным методом, составляет всего лишь 8080 ± 250 лет.

Верхний и нижний слои торфа существенно различаются по изотопному составу урана. В образцах из верхнего слоя γ изменяется от 1,35 до 1,59, а в образцах нижнего слоя — от 1,70 до 1,79.

По мнению В. В. Чердынцева и др., отличие значений γ в верхнем и нижнем слоях торфа говорит о том, что отдельные слои в основном сохраняют то значение γ , которое было в водоеме, где формировалось органическое вещество. Очевидно, в различное время в водоеме поступали воды с различным изотопным составом.

Значения возраста оруденения, вычисленные по ионий-урановому отношению с учетом изменений изотопного состава урана и в предположении, что накопление урана в каждом слое происходило в течение ограниченного времени, изменяются от 5 до 16 тыс. лет. Отмечается общая тенденция уменьшения полученных значений возраста от аллювиальных песков вверх по разрезу, но разброс их на отдельных уровнях, особенно в верхнем слое торфа, весьма значителен. Последнее связывается с влиянием миграции иония [241]. Однако вероятнее, что более высокие значения возраста (до 8—16 тыс. лет) для некоторых образцов из верхнего слоя торфа можно объяснить частичным выносом урана при окислении торфа в процессе осушения торфяника.

Источником урана, аккумулярованного в торфах, послужили пестроцветные алевриты и песчаники, содержащие этот элемент в количествах, близких к кларковому. В пользу такого вывода свидетельствует близость изотопного состава урана в водах, связанных с этими породами ($\gamma = 1,38 \div 1,60$), и в верхнем слое торфа ($\gamma = 1,35 \div 1,59$). (Характерно, что для вод мергелистых глин, развитых в этом же районе, найдено значение $\gamma = 1,12$). Установлено также, что песчаники выше уровня грунтовых вод обеднены изотопом ^{234}U ($\gamma = 0,90$).

Радиоактивные изотопы в приповерхностных аккумуляциях урана пустынных ландшафтов

Два интересных примера реконструкции процессов формирования таких рудопроявлений рассмотрены Н. Г. Сыромятниковым [210] и автором настоящей главы [86].

Рудопроявление, изученное Н. Г. Сыромятниковым, приурочено к контакту гранитного массива с амфиболи-

тами (рис. 32). По тектоническим зонам в гранитах развиты грейзенизация и окварцевание. На участке рудопроявления окварцевание прослеживается до глубины 300 м и сопровождается незначительным сульфидным оруденением. Вблизи поверхности кристаллические породы изменены процессами выветривания вплоть до превращения их в огипсованные каолиновые глины. В почвенном слое, прослое третичных галечных глин и коре выветривания наблюдается обильная вторичная минерализация, представленная в основном шрекингеритом. Начиная с глубины 30—40 м с трещинными зонами связано черниевое оруденение.

Проведенными исследованиями установлено, что для урановых минералов зоны окисления характерны весьма высокие значения изотопных сдвигов ($\gamma = 1,9 \div 3,7$, в среднем $2,9 \pm 0,4$). Практически в такой же степени нарушено равновесие между изотопами урана в почвах и глинистых образованиях коры выветривания гранитов и амфиболитов на участке рудопроявления. Изотопный состав урана всех перечисленных образований по существу соответствует изотопному составу урана подземных вод участка рудопроявления ($\gamma = 1,8 \div 3,8$, в среднем $3,1 \pm 0,5$) и гранитного массива ($\gamma = 2,7 \div 3,5$, в среднем $3,0 \pm 0,2$).

Урановые черни характеризуются меньшими значениями γ ($1,2—2,8$, в среднем $1,9 \pm 0,3$), которые, однако, существенно отличаются от равновесного значения, что указывает на регенерированную природу этих минералов.

Изотопные сдвиги в минералах рудопроявления слишком велики, чтобы предполагать возможность их образования за счет гипергенной переработки какого-то первичного оруденения [236]. В то же время полученные данные, бесспорно, указывают на связь урана минералов с ураном вод гранитного массива, существующую, очевидно, и в современных условиях.

Уровень грунтовых вод на участке рудопроявления находится вблизи поверхности. Вследствие этого под влиянием процессов испарения происходит засоление пород приповерхностной зоны с одновременным, как полагает Н. С. Сыромятников, обогащением их ураном. Однако в периоды пониженного испарения и повышенной влажности возможно частичное растворение солей урана в воде и проникновение их в зону цементации.

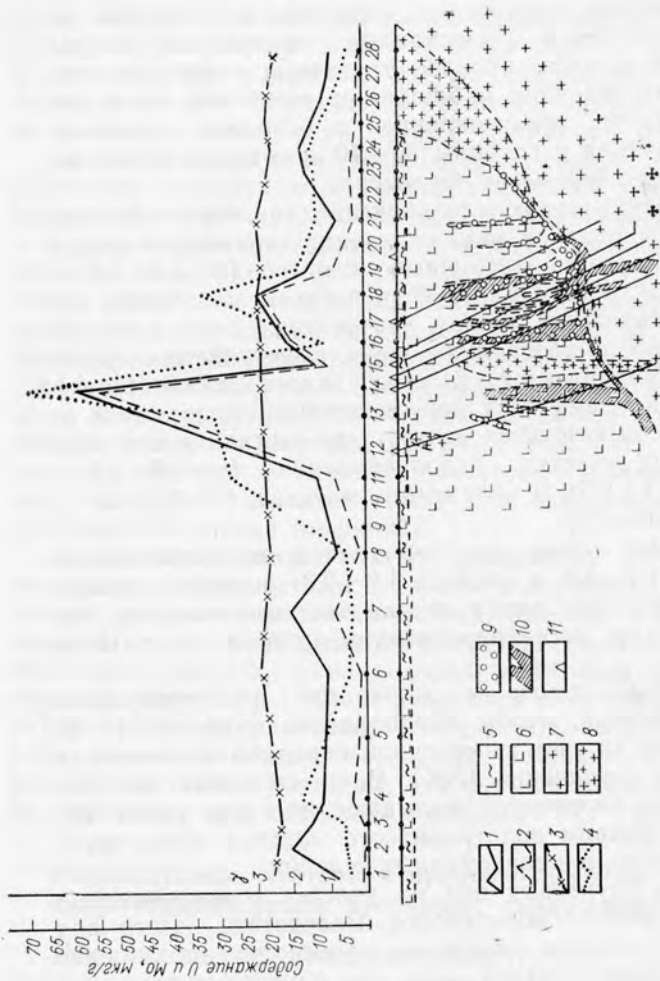


Рис. 32. Экзогенная урановая аккумуляция на контакте гранитов с амфиболитами [210]:

1 — уран; 2 — подвижный уран; 3 — отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ подвижного урана; 4 — молибден; 5 — глинистая порода выветривания; 6 — амфиболиты; 7 — крупнозернистые граниты; 8 — мелкозернистые граниты; 9 — амфиболиты; 10 — метаколчидиты; 11 — метаколчидиты.

где уран практически необратимо фиксируется в виде урановых черней.

Расчеты, основанные на использовании изотопных соотношений урана в водах гранитного массива и чернях, показывают, что в случае более или менее равномерного поступления урана в зону цементации формирования чернивого оруденения началось примерно 1,3 млн. лет назад.

Приповерхностная урановая аккумуляция, изученная автором настоящей главы совместно с Р. Г. Кудряшовой [86], располагается на фланге более глубоко залегающего месторождения, являясь, по существу, несколько обособленной его частью. В этом районе распространены песчано-глинистые отложения мезо-кайнозоя, слагающие пологопадающее крыло эродированной антиклинали, в ядре которой обнажаются палеозойские кремнистые сланцы и граниты с мощной древней корой выветривания. Породы палеозоя являются областью накопления грунтово-трещинных вод, служащих источником питания пластовых вод осадочных пород. С поверхности осадочных пород развита зона окисления, которая на глубине переходит в зону пластового окисления, распространяющуюся по водопроницаемым песчаным отложениям на расстоянии до нескольких километров. Урановое оруденение локализуется в основном вдоль линий выклинивания языков пластоокисленных пород, образуя залежи роллообразной формы. Наряду с этим на незначительной глубине в коре выветривания гранитов, в песчано-глинистых отложениях верхнего мела и четвертичном покрове встречаются небольшие рудные тела, сложенные преимущественно силикатами и фосфатами урана.

По наблюдениям Л. С. Евсеевой [75], свита песчано-глинистых пород обладает меньшей водопроницаемостью, чем кора выветривания гранитов, вследствие чего вдоль контакта с осадочными породами образуется зона подпора грунтовых вод. Благодаря аридному климату в этой зоне, как и в предыдущем случае, развиваются процессы засоления пород, сопровождающиеся образованием вблизи поверхности небольших тел окисленных руд за счет урана, поступающего из палеозойских пород. Такая точка зрения оспаривается С. Г. Батулиным [22]. Последний обращает внимание на тесную связь урановых минералов в приповерхностной зоне с

окислами марганца, которые отложились из менее минерализованных вод, отвечающих эпохам смягчения пустынного климата. Главное значение в образовании минералов, по мнению С. Г. Батулина, имела не испарительная концентрация, а повышенные содержания урана в исходном субстрате. Поэтому формирование приповерхностного оруденения в покровных отложениях связывается с капиллярным подъемом ураноносных растворов от окисляющихся пластовых рудных тел, залегающих ниже по разрезу.

Радиогеохимические исследования проводились таким образом, чтобы проверить обе гипотезы, касающиеся источников рудного вещества. Было установлено, что значения γ в грунтово-трещинных водах гранитного массива колеблются в пределах от 2,47 до 4,40 и в среднем составляют около 3,25. Значительный избыток ^{234}U отмечен также для вод углеродисто-кремнистых сланцев, развитых в районе ($\gamma=1,94\div 3,80$). Высокие значения γ сохраняются и в пластовых водах горизонта конгломератов, залегающих на коре выветривания гранитов, а также лежащих выше горизонтов песчаников. В последнем случае они наблюдаются на расстоянии в многие сотни метров от выходов песчаников на уровень эрозионного среза, но только в пределах окисленных участков пластов. В водах, омывающих рудные залежи, приуроченные к пластам песчаников, отмечается достаточно быстрое снижение значения γ до уровня 1,10—1,40, что связано в основном с поступлением в воды урана с иным изотопным составом из разрушающихся частей залежей.

Среди окисленных руд в наибольшей степени обогащены изотопом ^{234}U уранофановые руды, связанные с выветрелыми гранитами. В образцах этих руд, отобранных на глубине 1,5—4,0 м от поверхности, $\gamma=2,93\div 2,97$, т. е. практически отвечает среднему значению γ для вод гранитов. Для этих же руд характерны наименьшие значения отношения $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (0,17—0,19). Независимо от способа расчета возраст руд не превышает 7,5—10 тыс. лет.

В пробах, характеризующих оруденение, локализуемое в подошве слоя почвенного гипса в пролювиально-делювиальных отложениях четвертичного возраста, и частично оруденение, связанное с верхнемеловыми конгломератами, значения γ изменяются от 1,40 до 2,45.

а значения отношения $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ — от 0,92 до 2,09. Учитывая низкую миграционную способность иония, казалось бы, можно сделать вывод о частичном выносе урана из рудных тел. Однако следует учитывать, что ионий накапливается из ^{234}U , и при отсутствии равновесия между изотопами урана предел накопления иония достигается в условиях подвижного равновесия его с ^{234}U .

Поскольку для рассматриваемой серии проб нет оснований предполагать различную природу оруденения, вариации изотопного состава урана, очевидно, связаны с различием возраста минералов. Поэтому для расчета возраста по значениям ионий-уранового отношения для каждой пробы использовалась модель мгновенного привноса урана (возможно некоторое занижение возраста). Полученные значения укладываются в интервал 50—230 тыс. лет. Значения γ , приведенные к времени образования минералов увеличиваются до 2,20—3,20 и только в одном случае остаются на уровне 1,70.

Наиболее низкие значения γ (около 1,04—1,17) обнаружены в образцах отенита, образующего скопления в толще окисленных алевритистых глин на глубине 10—15 м от поверхности. Ионий обычно находится в равновесии или в некотором избытке по отношению к ^{234}U , и полученные данные позволяют лишь для некоторых образцов наметить верхний предел значения возраста оруденения (450—500 тыс. лет и более). Минимальные значения γ , приведенные к этому времени, оказываются равными 1,40—1,70, т. е. все же несколько выше, чем в водах, омывающих залежи с черниевым оруденением.

Таким образом, и на этом примере радиогеохимические исследования достаточно уверенно (за исключением последней серии проб) указывают на прямую связь оруденения с водами гранитов, хотя механизм отложения урана нуждается в дальнейшем уточнении.

Все рассмотренные выше примеры иллюстрируют особенности распределения радиоактивных изотопов в рудных телах, не имеющих промышленного значения. Поэтому характерный для них высокий уровень значений изотопного отношения урана, равных или близких к значениям изотопного отношения в водах питающих пород, является отрицательным поисковым признаком. Однако последний пример особенно интересен тем, что здесь приповерхностное оруденение, имеющее благодаря

специфическому изотопному составу урана вполне определенные генетические признаки, ассоциирует с крупными скоплениями окислов урана в нижележащих горизонтах песчаников.

Радиоактивные изотопы в рудных залежах типа ролл

Радиогеохимическое изучение месторождений пластовой кислородной зональности с характерными для них рудными залежами роллообразной формы является интересной и сложной проблемой. Некоторые ее стороны получили освещение в работах автора настоящей главы [74, 85, 86] и ряда американских исследователей [267, 293, 296—299].

Месторождения роллового типа, находящиеся в разных районах, обнаруживают общность многих черт радиогеохимических изменений, что указывает на общность вызывающих их факторов. Как правило, в рудоносных отложениях наиболее отчетливо проявляются нарушения радиоактивного равновесия, связанные с развитием процессов пластового окисления. В работе [74] показано, что на участках рудных залежей, находящихся в сфере воздействия кислородных вод, равновесие нарушается в сторону избытка иония по сравнению с ураном. Остаточный иониевый ореол сохраняется и на участках, где урановые минералы полностью разрушены. В работе [267] показано, что в окисленных породах сохраняется также и ^{231}Pa . Соответственно на участках рудных залежей, не затронутых процессами окисления, радиоактивное равновесие смещается в сторону недостатка иония.

Процессы переотложения урана сопровождаются явлениями фракционирования ^{234}U и ^{238}U . На участках рудных залежей, прилегающих к границе зоны окисления, создается некоторый дефицит ^{234}U , тогда как на участках аккумуляции урана образуется его избыток.

Наличие указанных изменений само по себе не являлось примечательным фактом, так как они в той или иной степени характерны для месторождений любого генезиса с развитой зоной окисления. Важнейшее отличие месторождений рассматриваемого типа заключается в том, что радиогеохимические изменения закономерно прослеживаются на всю глубину рудных залежей и

сопутствующих им ореолов рассеяния урана. Таким образом, размеры рудных залежей определяются дальностью переноса урана пластовыми водами, что хорошо согласуется с данными по распределению урана в водной фазе [22].

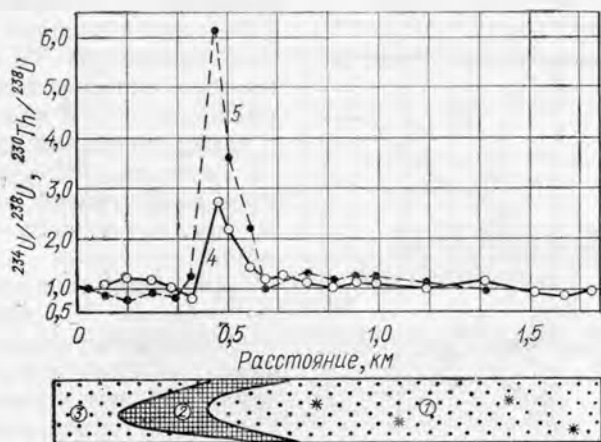


Рис. 33. Изменение изотопных отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ по направлению водного потока в рудоносном горизонте песчаников:

1 — измененные (окисленные) песчаники; 2 — рудный ролл; 3 — неизмененные песчаники; 4 — $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; 5 — $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$.

Дальнейшие исследования привели к выявлению специфических изменений изотопного состава урана в окисленных песчаниках. Оказалось, что окисленные песчаники вблизи рудных залежей весьма существенно обогащены ^{234}U (рис. 33—36). Границы участков окисленных пород, относительно обогащенных ионием и ^{234}U , практически совпадают. Это связано с тем, что ионий, распадаясь, приходит в подвижное равновесие с ^{234}U , и в дальнейшем его содержание изменяется со скоростью, определяемой периодом полураспада ^{234}U .

Изотопное отношение урана в окисленных породах обычно заметно выше, чем в водах, омывающих рудные залежи, и во внешнем ореоле рассеяния урана. Следовательно, избыток ^{234}U нельзя объяснить поступлением его из рудных залежей. Рошолт [297] допускает,

что избыток ^{234}U связан с избирательным осаждением ^{234}Th и ^{234}Pa (предшественников ^{234}U по радиоактивному ряду) на гидроокислах железа из пластовых вод. Однако с таким объяснением трудно согласиться, учитывая огромную разницу в периодах полураспада указанных

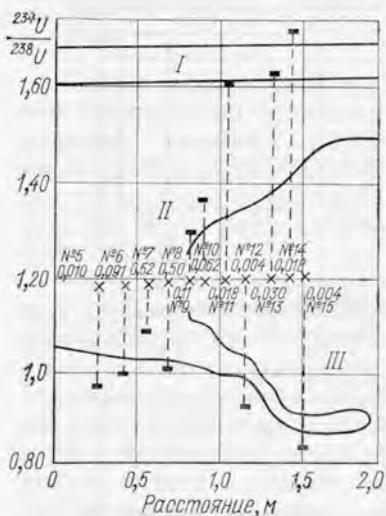


Рис. 34. Вариации содержания урана и отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в окисленных песчаниках и рудном роле месторождения Гэс-Хиллс [296]:

I — глина; *II* — рудный карбонатизированный песчаник; *III* — измененный (окисленный) песчаник (у номера пробы указано место отбора и содержание урана, %).

значений γ характерен для подземных вод. Таким образом, обогащение окисленных пород изотопом ^{234}U обусловлено отложением в них неравновесного урана, привнесенного пластовыми водами из областей питания (в данном случае из гранитоидов).

Многие исследователи, изучавшие месторождения Советского Союза, указывают на относительное обогащение окисленных пород ураном (в некоторых случаях до 2—2,5 и более раз) по сравнению с неизменными разностями этих же пород. Иногда содержание урана хорошо коррелирует с содержанием железа. Харшман

изотопов и ^{234}U . Как указывает В. В. Чердынцев [239], после распада данного количества ^{234}Th активность оставшегося ^{234}U уменьшается в 3 млн. раз, и такая генерация избытка изотопа ^{234}U может быть эффективной только в исключительных случаях.

Для понимания природы избытка ^{234}U важное значение имеет наблюдающееся в некоторых случаях хорошее соответствие между значениями γ в окисленных породах и водах, циркулирующих в породах областей питания. Нами при изучении двух месторождений было установлено, что максимальные значения γ в окисленных породах изменяются соответственно в пределах 2,5—3,8 и 1,75—2,6. Такой же порядок

[279] отмечает, что содержание урана в пределах «языков» окисленных аркозовых песчаников, контролирующих положение урановых месторождений в третичных бассейнах штата Вайоминг, в несколько раз выше, чем в неизмененных породах. Результаты радиогеохимических исследований позволяют полностью понять причину

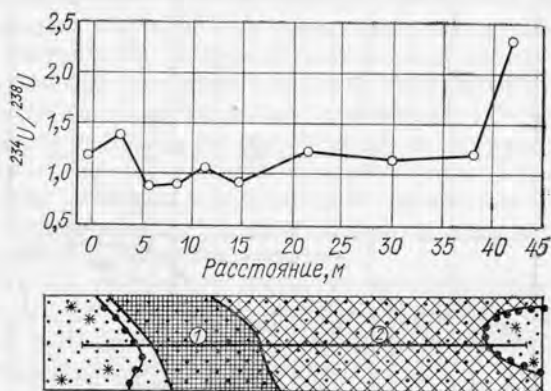


Рис. 35. Изменение изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в разрезе двустороннего ролла:

1 — богатое настуран-черниевое оруденение (в глинистых прослоях наблюдаются выделения желтых гидроокислов железа); 2 — рядовое черниевое оруденение (глинистые прослой серого цвета).

этого различия. Следует отметить, что суммарное количество урана, привнесенного в окисленные породы из областей питания, огромно. Это обстоятельство, подчеркивающее масштабность инфильтрационных процессов, по-видимому, нельзя не учитывать при генетических построениях.

Характер изменения изотопного состава урана в окисленных породах показывает, что осаждение урана происходит не на всей площади их распространения одновременно, а только там, где процессы окисления развивались сравнительно недавно. (Из участков окисленных пород, удаленных от рудных залежей, уран, судя по наличию некоторого дефицита ^{234}U , иногда частично выщелачивается. Последнее особенно характерно для тех случаев, когда в профиле эпигенетических изменений пород появляются красноватые гидроокислы

железа.) Поскольку величина γ в определенном интервале зоны окисления изменяется в основном под влиянием фактора времени (распад избыточного ^{234}U), ее

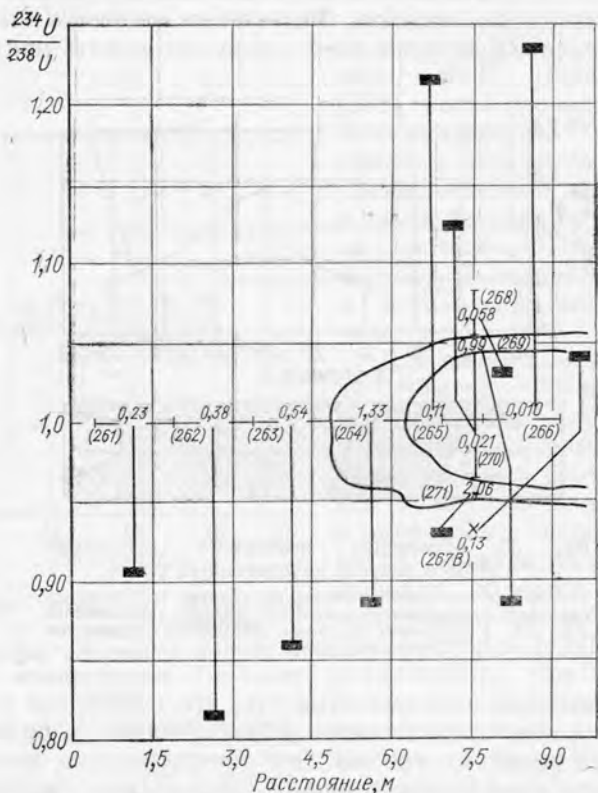


Рис. 36. Вариации содержания урана и отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в окисленных песчаниках и рудном ролле месторождения Ширлей-Бейсин [297] (числа в скобках — номера пробы, над номером пробы указано содержание урана, %.)

можно использовать для ориентировочной оценки скорости перемещения границы зоны окисления. Расчеты, выполненные для двух горизонтов одного месторождения, показывают, что скорость была близка к $5 \cdot 10^{-4}$ м/год или 1,0 м в 2 тыс. лет.

В результате развития миграционных процессов в рудоносных песчаных отложениях формируется весьма

специфический профиль радиогеохимической зональности, характеризующийся строго последовательной сменой определенных типов нарушений радиоактивного равновесия по направлению движения потока пластовых вод (см. рис. 33).

Основные элементы радиогеохимической зональности, показанные на рис. 33, обычно отчетливо проявляются на большинстве месторождений, однако протяженность отдельных зон, характер переходов между ними и степень нарушения радиоактивного равновесия могут существенно различаться. Одной из причин этого является неидентичность рудоносных отложений по проницаемости, насыщенности их органическими остатками и сульфидами железа и другим параметрам, влияющим на скорость развития зон пластового окисления. Существенную роль играют условия питания пластовых вод и состав пород областей питания.

Однако решающее значение имеет предыстория геохимического развития месторождения в четвертичное время, обычно характеризующегося взаимодействием разнонаправленных процессов.

В работах [32, 257] показано, что процесс развития зон пластового окисления нельзя рассматривать как непрерывный. Как правило, он периодически нарушается влиянием геохимически противоположных процессов восстановления, сопровождающихся соответствующим преобразованием пород в связи с появлением различных минеральных новообразований.

Для анализа условий проявления радиогеохимической зональности чрезвычайно важно то обстоятельство, что перерывы в развитии зон окисления приводят к нивелированию нарушений радиоактивного равновесия. Частично радиогеохимические изменения, свойственные окисленным породам, уничтожаются вследствие наложения на них уранового оруденения. Автору настоящей главы встретились три наиболее характерных случая проявления радиогеохимических изменений.

Первый случай отвечает условиям, когда современное положение уранового оруденения контролируется окислительной эпигенетической зональностью, не искаженной влиянием других факторов. Оруденение, обычно относительно бедное, локализуется в сероцветных породах и представлено преимущественно регенерированной урановой чернью. Радиогеохимические изменения отчет-

ливо указывают на последовательное изменение рудных залежей под воздействием кислородсодержащих вод.

Этому случаю более всего соответствует профиль радиогеохимической зональности, показанной на рис. 33. Для него характерны очень плавное нарастание изотопно-уранового и ионий-уранового отношений в окисленных породах и очень низкие значения ионий-уранового отношения в рудных залежах. Значения γ в рудах изменяются в небольших пределах, плавно возрастая с удалением от границы зоны пластового окисления. Для одной из залежей они найдены равными 0,93—1,12. Значения ионий-уранового отношения изменяются от 0,93—0,95 (в узкой полосе у границы зоны окисления) до 0,50—0,55.

Несмотря на то что переотложение урана сопровождается дополнительным фракционированием его изотопов, среднее значение γ для рудной залежи, являющееся основным показателем связи нарушения равновесия с рудообразующим процессом, должно оставаться неизменным. Расчеты, выполненные по трем пересечениям разных рудных залежей, дали следующие средние значения изотопного отношения урана: 1,025—1,03; 1,08 и 1,06—1,07. В расчетах по каждому пересечению учитывалось несколько десятков проб.

Второй случай отвечает условиям, когда в развитии зоны пластового окисления, контролирующей оруденение, в недавнем прошлом имел место перерыв, что легко устанавливается по радиогеохимическим изменениям.

Весьма примечательно, что рудные залежи, соответствующие этому случаю, отличаются большим своеобразием эпигенетических изменений рудовмещающих пород и в их составе обычно выделяются два типа руд: богатые — настуран-черниевые и более бедные — черниевые. Первые приурочены к темно-серым, почти черным, нередко карбонатизированным песчаникам, среди которых встречаются прослои и линзочки глин с ярко-желтыми охристыми выделениями гидроокислов железа и каймами осветления. Частично такие глины встречаются и в выщелоченных песчаниках. На основании отмеченных и ряда других признаков некоторые исследователи полагают, что руды настуран-гетитовой ассоциации приурочены к вторично восстановленным породам. Черниевые руды в большей степени тяготеют к сероцветным породам.

Наиболее характерной особенностью профиля радиогеохимической зональности, соответствующего данному случаю, является скачкообразное изменение количественных соотношений радиоактивных изотопов в зоне окисления, обычно на границе лимонитизированных и осветленных (выщелоченных) пород. Так, на одном из изученных участков было установлено, что значения отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ в лимонитизированных породах оставались практически неизменными (соответственно 1,53—1,57 и 1,28—1,34) на протяжении нескольких десятков метров и затем в интервале 1—1,5 м, в зоне перехода к осветленным породам возросли до 2,60—2,90 и 11,4—23,0.

Высокие значения ионий-уранового отношения в осветленных песчаниках свидетельствуют об интенсивном выносе из них урана в современную эпоху. Отсюда следует, что перерыв в развитии зоны окисления был обусловлен влиянием внешнего фактора, каковым могло быть частичное восстановление окисленных пород или временное прекращение доступа кислородсодержащих вод.

В рассматриваемом примере руды настуран-гетитовой ассоциации и черниевые руды, связанные с сероцветными породами, существенно различаются по величине ионий-уранового отношения (соответственно более 0,85 и меньше 0,70).

Таким образом, не исключено, что черниевые руды являются более поздней генерацией и, вероятно, образовались за счет урана руд настуран-гетитовой ассоциации в современную стадию окисления. Тенденция к изменению морфологии оруденения в сочетании с отмеченными выше особенностями изменения изотопных соотношений в зоне окисления подтверждает, что формирование руд настуран-гетитовой ассоциации происходило при существовании весьма контрастного восстановительного барьера, в условиях, отличающихся от современных.

Различия указанных типов руд по значениям изотопного отношения урана на рассматриваемом участке проявились очень слабо, так как эффект фракционирования ^{234}U и ^{238}U при окислении богатых руд почти не наблюдается. Это, возможно, связано с присутствием карбонатов, специфическое влияние которых отмечается авторами работы [268]. По их данным, образцы с от-

посительно высоким содержанием минерального углерода характеризуются тенденцией к очень незначительному разделению ^{234}U и ^{238}U , тогда как образцы с низким содержанием минерального углерода характеризуются большим фракционированием. Диапазон фракционирования для образцов с содержанием минерального углерода менее 1,4% в условиях Амброзия-Лейк в 6 раз больше, чем для образцов, содержащих его более 1,4%. Значение γ в рудах настуран-гетитовой ассоциации изменяется в пределах 1,0—1,16, т. е. очевидно, что в среднем она больше 1,0. Это хорошо подтверждается данными по групповой пробе богатых руд, для которой значение γ оказалось равным 1,09, а ионий-урановое отношение — 0,90.

Для рассматриваемого случая возможны и существенно иные закономерности распределения радиоактивных изотопов в профиле радиогеохимической зональности. Например, в рудах настуран-гетитовой ассоциации, выявленных в другой залежи (см. рис. 35), наблюдался дефицит ^{234}U от 3 до 15%. Лишь в нескольких случаях значения γ повышались до 1,0—1,09 (очевидно, этот уровень существовал до начала окислительного процесса). На участке этой залежи практически отсутствует остаточный иониевый ореол, но в богатых рудах ионий-урановое отношение составляет 1,0—1,17 и изредка повышается до 1,26—1,32, что указывает на вынос значительной части урана. В свою очередь, в более бедных рудах, слагающих другое крыло залежи, отмечается наличие устойчивого избытка ^{234}U от 15 до 45,5%. Таким образом, и в этом случае мы имеем дело с разновозрастными генерациями оруденения, причем более бедное оруденение является более молодым. Складывается впечатление, что ранее урановое оруденение в пределах рассматриваемого участка локализовалось в виде очень компактного рудного тела с достаточно четко очерченными границами.

Последний тип распределения радиоактивных изотопов, очевидно, характерен и для некоторых урановых месторождений в третичных бассейнах Вайоминга [267, 293, 296—298]. Как видно из рис. 36, в рудном ролле месторождения Ширлей-Бейсин с относительно высоким содержанием урана отмечается систематический недостаток ^{234}U от 10 до 20%. В рудных пробах обнаруживается также систематический избыток иония

и протактиния по отношению к ^{238}U , но остаточный ореол этих изотопов в окисленных породах развит слабо [267]. Отсутствие законченного профиля не позволяет установить, где аккумулируется уран, вынесенный из богатых руд. В рудном ролле месторождения Паудер Ривер-Бейсин фактический дефицит ^{234}U достигает 55—60%. По избытку ^{231}Pa устанавливается очень слабый вынос ^{238}U , а ионий практически находится в равновесии с ^{234}U [298]. Данные по этим месторождениям не позволяют оценить вероятный уровень первичного нарушения радиоактивного равновесия между изотопами урана. Разрез через рудный ролл месторождения Гэс-Хиллс (см. рис. 34) практически указывает на отсутствие фракционирования ^{234}U и ^{238}U , но в одной из богатых проб отмечается избыток ^{234}U , равный 9%.

Третий случай отвечает условиям, когда вследствие широкого развития процессов восстановления ранее окисленных пород рудная залежь оказывается оторванной от современной границы зоны окисления и не подвергается воздействию кислородных вод. Нахождение залежи в состоянии геохимического покоя позволяет ожидать сохранение в ней некоторых унаследованных черт распределения радиоактивных изотопов, что важно для понимания взаимоотношений оруденения и восстановительных процессов, а также для определения времени развития последних.

Нами была изучена одна из залежей, имеющая в разрезе вид неправильной вытянутой подковы с хорошо развитым нижним крылом, приуроченным к плотным карбонатизированным песчаникам.

Проведенные исследования показали, что вторично восстановленным породам вблизи рудной залежи свойственны либо равновесные соотношения изотопов урана, либо дефицит ^{234}U от 4 до 18,5% (тенденция к дефициту ^{234}U преобладает). В рудной залежи величина γ изменяется от 1,01 до 0,93, при этом дефицит ^{234}U преобладает в краевой части залежи, прилегающей к вторично восстановленным породам. Во внешнем ореоле рассеяния урана соотношение изотопов урана либо близко к равновесию, либо слабо нарушено в сторону избытка ^{234}U (до $\gamma=1,025\div 1,18$). Отклонения от равновесия между ионием и ^{234}U обычно лежат в пределах погрешностей анализов. Исходя из направленности изменений значений γ , эффект фракционирования изотопов урана

можно связывать с былой деятельностью кислородных вод и рассматривать весь комплекс изменений как реликтовую радиогеохимическую зональность, унаследованную от последней стадии окисления.

Как следует из приведенных данных, многие события геохимической истории рудных залежей происходили в интервале времени, вполне доступном для исследования радиогеохимическим методом. Это позволяет получить ответ на некоторые важные вопросы (в частности, касающиеся взаимоотношений уранового оруденения и некоторых процессов, протекавших в рудоносных отложениях). Несмотря на значительные трудности, попытки выявить первичные нарушения радиоактивного равновесия также не представляются бесперспективными. Значения $\gamma = 1,06 \div 1,09$, весьма характерные для руд месторождения, изученного нами наиболее детально, очевидно, отражают связь нарушений равновесия с рудообразующим процессом, свидетельствуя о его молодом возрасте (по-видимому, не более 8—11 млн. лет).

Глава 17. ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ УРАНА

Анализ различных фактов показывает, что кислород появился в атмосфере в значительных количествах лишь около 1,2 млрд. лет назад в верхнем протерозое, когда значительное развитие получил фотосинтез [159]. Поэтому 1,2 млрд. лет является важным геохимическим рубежом в истории Земли.

Учитывая, что миграция урана в зоне гипергенеза определяется в основном окислительно-восстановительными условиями среды, в исторической геохимии урана можно выделить четыре этапа.

1. *Восстановительный архейско-нижнепротерозойский этап (3,5—1,2 млрд. лет назад)*. Условия гипергенной миграции урана в то время резко отличались от современных. Малоподвижные соединения U (IV), характерные для изверженных пород и гипогенных руд, не окислялись на земной поверхности, и, следовательно, уран почти не переходил в природные воды. Уран в то время вел себя аналогично торию, титану, редкоземельным и другим малоподвижным элементам; его водная миграция была резко ослаблена. Механическая миграция этого элемента, напротив, могла иметь место, причем в

связи с высоким удельным весом гипогенных урановых минералов уран должен был накапливаться в россыпях вместе с другими тяжелыми минералами. Не исключено, что именно такие условия привели к накоплению известных урановых руд в конгломератах Витватерсранда (Южная Африка) и Блайнд-Ривер (Канада). Определения абсолютного возраста уранового оруденения в конгломератах дают значения, превышающие 2 млрд. лет [225].

2. *Окислительный верхнепротерозойский этап (1200—680 млн. лет)*. В верхнем протерозое в атмосфере накопилось уже много кислорода, окислительная среда была характерна и для многих обстановок осадкообразования, появились красноцветные формации, началось окисление сульфидов, и в водах появились сульфаты.

Атмосфера в эту эпоху все еще содержала много углекислого газа в связи с чем поверхностные и подземные воды были углекислыми, весьма благоприятными для переноса урана в форме карбонатных комплексов.

В то время высшая растительность еще отсутствовала и суша, вероятно, имела пустынный облик. В районах влажного климата на земной поверхности могли развиваться зеленые водоросли, под покровом которых шло формирование кислой коры выветривания каолинового или гидрослюдистого состава [187] (остатки докембрийской коры выветривания обнаружены во многих районах СССР).

Накопления мертвого органического вещества в ландшафтах почти не происходило, оно полностью окислялось (угольные месторождения этого возраста неизвестны). Поэтому весьма вероятно, что суша представляла собой сплошную зону окисления с условиями, благоприятными для выщелачивания и миграции урана. Последний, не задерживаясь на суше, мог поступать в моря и океаны.

Моря и океаны того времени существенно отличались от современных: их вода, вероятно, содержала больше CO_2 (и HCO_3^-) в связи с более высоким содержанием CO_2 в атмосфере. Все это благоприятствовало накоплению урана в океанической воде. Возможно, как это предполагает М. Н. Альтгаузен [5], содержание этого элемента было значительно выше, чем в современных морях и океанах. Таким образом, на смену первой эпохе раннего докембрия, отличавшейся восстановительной

средой и механической миграцией урана, пришла эпоха преобладания окислительной среды и энергичной физико-химической миграции этого элемента. Уран выщелачивался из коры выветривания, не задерживался на суше и поступал в моря, постепенно накапливаясь в морской воде. Накопление урана в илах также имело место, но значительные концентрации его, вероятно, не возникали.

3. *Окислительно-восстановительный венд-нижнепалеозойский этап формирования восстановительных барьеров в морских илах (680—410 млн. лет)*. Этот этап охватывает венд (эдиакарий), кембрий, ордовик и силур. В то время на суше все еще преобладала окислительная среда, и накопление мертвого органического вещества не происходило или было выражено слабо. Как и в верхнем протерозое, суша представляла сплошную зону окисления с гидрокарбонатными водами, очень благоприятными для миграции урана и других металлов. Но в морях обстановка уже существенно изменилась, в илах местами стало накапливаться в больших количествах органическое вещество, в них развивалась десульфуризация, возникал пирит, т. е. создавалась резко восстановительная среда, благоприятная для осаждения урана в форме $U(IV)$. Поэтому на дне морей появились условия для концентрации урана и его спутников в илах, особенно в прибрежных участках морей, в дельтах, куда реки с суши доставляли растворенный уран.

Накопление урана в черных илах венд-нижнепалеозойских морей имело региональный характер, так как образовавшиеся из этих илов черные углеродистые сланцы, обогащенные ураном, известны почти на всех континентах. Таковы черные кембрийские и ордовикские сланцы Прибалтики (Швеция, Норвегия), ордовикские лютиты (кремнисто-глинистые углистые сланцы) Аргентины и др. Вместе с ураном в илах накапливались V, Mo, местами P, Pb, Zn, Ni, Co и другие элементы.

М. Н. Альтгаузен [5] предположил, что в нижнем палеозое в связи с потеплением климата и развитием растительности, поглощавшей CO_2 , понизилось содержание CO_2 в атмосфере и гидросфере. Осаждение фосфора, начавшееся в результате уменьшения концентрации CO_2 , а также осаждение органического вещества приводили к осаждению урана, молибдена и других редких элементов. Концентрации металлов, по его представлениям, способ-

ствовали крупные трансгрессии нижнего палеозоя, которые понижали средние глубины гидросферы и благоприятствовали прогреву океанических вод, что также должно было понизить содержание CO_2 . В образовании промышленных месторождений редких металлов М. Н. Альтгаузен большую роль отводит проливообразным бассейнам, через которые проходили большие массы океанических вод.

Таким образом, в нижнем палеозое условия для поступления урана с континентов в море были все еще очень благоприятными, но условия накопления урана в океанических водах стали менее благоприятными, что обусловило осаждение как вновь поступающего урана, так и части урана, накопившегося в морской воде за предшествовавшие эпохи.

4. *Окислительно-восстановительный средне- и верхнепалеозойский, мезозойский и кайнозойский этапы формирования восстановительных барьеров в морских илах и на континентах (моложе 410 млн. лет)*. С девонского периода (410 млн. лет назад) начинается последний этап гипергенной миграции урана. С этого времени на суше появляются высшие растения, в понижениях рельефа формируются болотные ландшафты, накапливается органическое вещество, давшее начало месторождениям каменных и бурых углей. Так на суше появились восстановительные барьеры, способные задерживать уран и некоторые другие металлы, выносимые из почв и коры выветривания (Cu, Mo, V и др.). Возник новый тип концентрации урана в ландшафтах суши — накопления его в торфах, континентальных сероцветных отложениях.

В моря, начиная с девонского периода, стало поступать меньше урана, так как значительная часть его задерживалась на суше. Поэтому накопление ураноносных илов стало сокращаться. Таким образом в ходе геологической истории концентрация урана постепенно переместилась с моря на сушу.

Параллельно с эволюцией живого вещества менялся характер миграции урана в ландшафтах суши. Однако общая направленность этого процесса — вынос урана из коры выветривания и его накопление в депрессиях рельефа в условиях восстановительной среды — сохранилась с девонского периода вплоть до современной эпохи.

В ходе геологической истории в земной коре захоронилось все больше осадочных пород, содержащих орга-

ническое вещество. Сюда относятся не только залежи углей, нефти и газа, но и значительно более распространенное рассеянное органическое вещество в битуминозных известняках, черных сланцах, глинах с органическим веществом и других породах. Масса такого рассеянного органического вещества не менее чем в 1000 раз превышает общую массу горючих ископаемых, заключенных в земной коре.

Количество органического углерода, захороненного в осадочных толщах, особенно возросло после каменноугольного периода, отличавшегося мощным угленакплением (около 23% мировых угольных запасов); оно скачкообразно увеличилось после юрского угленакпления и особенно после палеогена (54% мировых угольных запасов).

Органическое вещество, как известно, не инертное тело в земной коре. В местах соприкосновения с подземными водами оно служит пищей для микроорганизмов. В результате развиваются десульфуризация, денитрификация и другие процессы, воды приобретают восстановительные свойства, способность осаждать U, Cu, Zn, Se и другие элементы. Так в подземных водах создавались сероводородные и глеевые восстановительные барьеры, на которых концентрировались металлы, в том числе и уран.

Следовательно в течение четвертого этапа параллельно с накоплением органического углерода в осадочной оболочке усиливалась геохимическая деятельность подземных вод (катагенез), получали большее развитие эпигенетические, инфильтрационные месторождения урана.

Итак, развитие фотосинтеза привело к распространению в ландшафтах как резкоокислительных (в почвах, реках, озерах и т. д.), так и резковосстановительных (в болотах, илах) обстановок. Резковосстановительные обстановки создавались и в глубоких водоносных горизонтах. Единая слабовосстановительная обстановка, господствовавшая в земной коре в течение первого этапа, разделилась на две противоположности — резкоокислительную и резковосстановительную, в земной коре возникла окислительно-восстановительная зональность. Поэтому восстановительная обстановка в подземных водах биосферы, появление в них H_2S является следствием развития резкоокислительной обстановки на земной

поверхности. Резковосстановительная среда возникла в результате эволюции биосферы.

На гипергенную миграцию урана большое влияние оказывали также смены эпох с влажным и сухим климатом, геосинклинальные, платформенные и орогенные этапы развития земной коры.

В эпохи с теплым влажным климатом и платформенным тектоническим режимом на суше формировалась мощная кислая глубоко разложенная кора выветривания, из которой выщелачивалась большая часть урана. Поверхностные и подземные воды были слабоминерализованы и бедны ураном ($n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-6}$ г/л), условий для концентрации этого элемента в осадках и водоносных горизонтах почти не возникало (из-за низкой концентрации металла в воде, неблагоприятных условий для проникновения кислородных вод в осадочную толщу). Более древние гипогенные и экзогенные месторождения урана в этих условиях энергично окислялись. В результате формировались мощные глубоко проработанные зоны окисления, из которых была вынесена значительная часть металла.

Энергичное химическое выветривание в подобных ландшафтах приводило к разрушению всех малоустойчивых минералов. В результате в коре выветривания относительно накапливались такие стойкие урансодержащие акцессорные минералы, как циркон, монацит, сфен и др. Размыв подобного элювия и сортировка его продуктов приводили к образованию прибрежно-морских и аллювиальных россыпей тяжелых минералов, обогащенных ураном и торием (россыпи Индии и других стран). Подобная геохимическая обстановка во многих районах земного шара была в нижнем карбоне, в конце триаса и в лейасе, в палеогене. В настоящее время она наблюдается во влажных тропиках.

Сочетание платформенного режима с сухим климатом создавало существенно иные условия миграции урана. Он слабо выщелачивался из почв, коры выветривания и зоны окисления урановых месторождений. Последняя была богата вторичными минералами.

Грунтовые воды выщелачивали уран из вмещающих пород, а процессы испарительной концентрации приводили местами к его накоплению в озерах, солончаках, грунтовых водах. Однако месторождения урана при этом не возникали.

Условия для эпигенетической концентрации урана в водоносных горизонтах также были малоблагоприятны. Подобные эпохи во многих районах Евразии были в конце кембрийского, в конце пермского и начале триасового периодов, во второй половине мелового периода и палеогене.

В орогенные эпохи на земной поверхности вскрывались эндогенные месторождения урана и изверженные породы, обогащенные этим металлом (гранитоиды, некоторые эффузивы и т. д.). В условиях поднятого и расчлененного рельефа осуществлялась энергичная механическая миграция продуктов выветривания, а также миграция растворенных соединений. Эти процессы также зависели от климатических условий.

Во влажные и теплые эпохи происходила энергичная механическая и химическая денудация. Однако условия для накопления урана были благоприятны только на участках менее энергичных поднятий, где механический снос не подавлял концентрацию элементов из растворов. На таких участках возможны были накопления урана в аллювиальных отложениях и торфяниках, сопряженных с благоприятной областью сноса (гидротермальные и другие урановые месторождения, породы, обогащенные ураном).

В районах очень энергичных поднятий рельеф был настолько расчленен, а механическая денудация так энергична, что в ландшафтах, с одной стороны, почти не было обстановок с восстановительной средой (мало болот), а с другой — энергичная механическая денудация подавляла отложение веществ из раствора. Поэтому накопление урана могло происходить только на значительном удалении от таких участков.

Усиление деятельности подземных вод, вызванное тектоническими поднятиями, приводило к проникновению кислородных вод в глубокие водоносные горизонты артезианского склона и формированию эпигенетических руд на выклинивании зон пластового окисления, где возникал восстановительный барьер.

Эпоха тектонических поднятий — это эпоха формирования эпигенетических урановых месторождений, рудные тела которых приурочены к водоносным горизонтам.

Наиболее благоприятна для образования эпигенетических руд незначительная амплитуда поднятий, так как

при очень больших поднятиях (порядка тысяч метров) бурно протекает эрозия и зоны пластового окисления не успевают сформироваться.

Таким образом, в эпохи складчатости и горообразования наиболее благоприятными для формирования экзогенных урановых месторождений были районы сравнительно слабых поднятий, а также районы, переживающие более поздние этапы развития горной страны, когда высокие хребты уже подверглись энергичной денудации и частично сnivelировались.

Наиболее благоприятные условия для эпигенетического рудообразования создавались в аридных районах, где климат обеспечивал повышение содержания урана в водах ($n \cdot 10^{-5}$ г/л и выше), а отсутствие восстановителей (гумуса, торфа и т. д.) благоприятствовало проникновению кислородных вод на глубину.

В гумидных районах фоновые воды очень бедны ураном ($n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-7}$ г/л), поэтому там эпигенетическое рудообразование возможно лишь при наличии особо благоприятной области питания вод, обеспечивающей повышенное содержание в них урана (более древние урановые месторождения, ураноносные сланцы, обогащенные ураном гранитоиды и другие изверженные породы и т. д.).

Гипергенная миграция урана и эволюция организмов. Радиоактивные свойства урана определяют специфическое воздействие этого элемента на живые организмы. Поэтому было высказано предположение, что изменения в гипергенной миграции урана влияли на развитие отдельных организмов и на эволюционный процесс в целом [75, 157].

В эпохи сухого климата уран и радий были малоподвижны в почве и коре выветривания, которые характеризовались сравнительно высоким содержанием этих металлов. Поэтому организмы, живущие в таких ландшафтах, приспособились к высокой радиоактивности среды, к значительному содержанию урана в воде и пище. Вряд ли можно сомневаться в том, что эта относительно высокая радиоактивность влияла на эволюционный процесс, способствовала развитию одних видов и подавляла развитие других. Особенно сильно должно было сказываться влияние радиоактивности на участках развития гранитоидов и урановых месторождений. В последних в связи со слабой выщелоченностью руд радио-

активность почв, вод и приземного слоя воздуха могла сильно превышать фон. Здесь, вероятно, создавались особые условия эволюции; возможно это были важные «центры видообразования», отбора на радиационной основе, который продолжается и в современную эпоху. Поэтому изучение флоры и фауны на участках урановых месторождений должно стать одной из важных задач биологии, оно может явиться ценным методом в познании эволюционного процесса.

Иная обстановка создавалась в ландшафтах влажного климата и спокойного тектонического режима. Уран и радий здесь в значительной степени были выщелочены из почв и коры выветривания, содержание этих элементов в водах низкое. Организмы таких ландшафтов приспособились к низкой радиоактивности среды, и эти условия также, вероятно, оказывали определенное влияние на эволюционный процесс.

В истории Земли оба типа условий сменяли друг друга, и организмы, приспособившиеся к одному режиму, неоднократно попадали в другой, резко отличный. Это создавало возможность отбора. Нам представляется, что «эволюция жизни на Земле и радиоактивность окружающей среды» являются важной научной проблемой, решение которой может быть достигнуто только в результате совместной работы биологов и геологов разного профиля. Возможно, что ее изучение прольет свет и на такие до сих пор загадочные особенности эволюционного процесса как вымирание отдельных систематических групп флоры и фауны («великое меловое вымирание» и др.), «взрывы» видообразования и т. д.

Уран в большом круговороте веществ. В геологии и геохимии оформилось представление о «большом круговороте» — геологическом и геохимическом циклах, связывающих поверхностные и глубинные процессы. Осадочные породы при погружении в геосинклиналях попадают в зону высоких температур и давлений, где вначале подвергаются метаморфизму, а при определенных условиях и переплавлению. Так, за счет вещества осадков образуются новые изверженные породы (палингенез), которые в орогенные эпохи поступают на земную поверхность и, подвергаясь выветриванию, включаются в новый цикл круговорота.

Проблема большого круговорота имеет фундаментальное значение для решения вопроса о связи между

эндогенными и экзогенными процессами для выяснения генезиса гидротермальных рудных месторождений, решения многих других вопросов геологии и геохимии. С позиций большого круговорота важно рассмотреть и геохимию урана. Естественно, что все построения в этой области пока носят гипотетический характер. Если верно положение В. И. Вернадского, что граниты — это «былые биосферы», то в добиосферный и раннебиосферный периоды развития земной коры (3,5—2,5 млрд. лет назад) гранитной оболочки не существовало. Подтверждением этому служит преобладание среди архейских образований вулканических и метаморфизованных осадочных пород основного состава. Так, согласно А. И. Тугаринову, среди наиболее древних архейских образований (старше 3 млрд. лет) нет гранитоидов [218]. В докембрийских провинциях Северной Америки породы древнее 2,5 млрд. лет имеют базальтовый состав и только более молодые провинции характеризуются гранитоидными породами [114].

С развитием биосферы появилось органическое вещество, усилились процессы выветривания на суше, отложение глинистых осадков в морях, в которых накапливалась большая группа элементов или непосредственно концентрируемых организмами, или адсорбируемых глинами и органическим веществом. К последним относится и уран, который мог аккумулироваться в глинах и других высокодисперсных осадочных породах. Это сопровождалось понижением содержания урана в песчаниках и карбонатных породах.

Таким образом, осадочная дифференциация (образование глинистых, песчаных и карбонатных пород) представляла собой и дифференциацию урана, которая, возможно, через механизм большого круговорота являлась причиной его накопления в кислых изверженных породах. В этой связи не лишне напомнить, что наиболее интенсивная за историю Земли гранитизация произошла в конце архея [114]. Возможно, что в это время закончился цикл большого круговорота и былые глинистые породы первичной биосферы дали начало первичным гранитам. Последние, поступив на земную поверхность, выветривались и давали новый материал для глинообразования. В результате процесс формирования осадочной оболочки и гранитной коры стал развиваться лавинообразно.

Как было показано нами [159], по мере развития биосферы происходила дифференциация вещества, усложнялась ее структура. Об этом свидетельствует существование в современной биосфере месторождений солей, углей, фосфоритов, железных руд и т. д. самого различного возраста. Естественно, что, например, в меловую эпоху разнообразие было меньше, так как тогда не существовало кайнозойских месторождений. Это положение полностью относится и к урану, так как в земной коре известны разновозрастные месторождения этого металла.

Следовательно, история земной коры — это также процесс прогрессивной дифференциации урана, процесс увеличения числа типов его месторождений (способов концентрации), а также и числа конкретных месторождений.

Большой интерес представляет вопрос о происхождении термальных вод земной коры. Установлено, что термальные воды — не исключительная принадлежность вулканических областей и порождение магматизма, как это считалось еще недавно. На некоторой глубине (в разных районах — разной) холодные воды зоны гипергенеза сменяются нагретыми, а затем и перегретыми, образующими особый пояс термальных вод [251]. Каков источник этих вод? Частично это атмосферные воды, проникшие на большие глубины, а частично и продукты дегидратации глинистых минералов при метаморфизме пород.

В ходе этих процессов могла происходить мобилизация урана и других металлов из вмещающих пород. Таким образом, возможно, что гидротермальные рудные месторождения являются результатом развития биосферы — это своеобразный «довесок» биосферы, ограничивающий ее снизу. С этих позиций, эндогенное гидротермальное рудообразование частично (в том числе и образование урановых месторождений) является приповерхностным в широком смысле процессом, связанным с верхними горизонтами земной коры (первые километры), осадочной и верхней частью гранитной оболочки. На эту сторону вопроса особое внимание обращал А. А. Сауков [180].

Эта концепция в последние годы находит все больше приверженцев. «Осадконакопление в биосфере все более подвергается влиянию жизни и приводит к резким кон-

центрациям новых веществ в осадочной оболочке, в ее отдельных частях. Вовлеченные впоследствии в процессы ультраметаморфизма древние толщи осадочных пород становятся потенциально рудоносными, что является одной из причин возникновения металлогенических провинций в земной коре», — пишут Г. В. Войткевич и В. В. Закруткин [46]. С подобных позиций эндогенное урановое рудообразование трактует и А. И. Тугаринов [218]: «Появление эндогенных урановых месторождений всегда связано с предшествующим им во времени накоплением ураноносной осадочной формации». Один из крупнейших исследователей урановых месторождений академик Д. И. Щербаков пришел к выводу, что для ряда гидротермальных урановых месторождений «связь с магматическим очагом вовсе не обязательна» [252]. Д. И. Щербаков отмечал, что все гидротермальные месторождения имеют приповерхностный характер, так как они формировались на глубине не более 5 км, оторваны по возрасту от магматизма и т. д. Ученый большое значение придавал взглядам А. М. Овчинникова и других гидрогеологов, считающих гидротермальные месторождения очагами разгрузки артезианских водонапорных систем.

Зону гипергенеза и зону гидротермальных процессов, вероятно, следует рассматривать как часть единой сложной гидрогеохимической системы земной коры. Во всяком случае между этими двумя подсистемами гораздо больше общего, чем между гидротермальными процессами и магматизмом.

До сих пор главное внимание исследователей привлекали гидротермальные месторождения, т. е. участки концентрации рудных элементов из растворов. По нашему мнению, необходимо изучать и зоны гидротермального выщелачивания, в которых под влиянием горячих вод происходит глубокое разложение горных пород и вынос из них подвижных элементов, в том числе и рудных. Подобные зоны обычно представлены выбеленными глинистыми породами, приуроченными к разломам. Иначе говоря, в гидротермальной системе зоны разлома следует различать два основных горизонта: нижний — гидротермального выщелачивания и верхний — гидротермальной концентрации на геохимических барьерах.

Представляется, что расстояние между зонами выщелачивания и концентрации не должно быть большим;

во всяком случае оба горизонта относятся к гидротермальному поясу, т. е. к верхней части земной коры.

Для выяснения генезиса урановых месторождений большой интерес представляет изучение зон гидротермального выщелачивания углеродистых сланцев, гранитоидов и других пород, обогащенных ураном. В частности, черные углеродистые сланцы в зонах разломов нередко сильно изменены гидротермальными растворами и превращены в белую глинистую массу. Удаление из сланцев при гидротермальном разложении органических веществ создает возможность совместной миграции в горячих водах урана, молибдена и других металлов с битумами.

Изучение гидротермальных процессов, гидротермальных рудных месторождений в течение долгого времени было тесно связано с проблемами магматизма и оторвано от геохимии гипергенных процессов. Вместе с тем между гипергенными и гидротермальными процессами много общего, и на примере урана это выявляется особенно отчетливо. Напомним, что и в гипергенных и в гидротермальных растворах уран мигрирует преимущественно в форме $U(VI)$ и в карбонатных комплексах. И там и здесь он осаждается на восстановительных барьерах с образованием минералов $U(IV)$.

Конечно, не следует преувеличивать сходства гипергенных и гидротермальных процессов — между ними достаточно и различий, но эти различия не больше, чем, например, между ураноносными фосфоритами и месторождениями типа пластового окисления.

В целом же уран — элемент верхней части земной коры — осадочной оболочки, верхов гранитной оболочки; с ними связано образование главнейших месторождений этого металла. В своей геохимической истории уран тесно связан с живым веществом, с биосферой, так как в его концентрации ведущую роль играло и играет осаждение на восстановительном барьере — этом производном жизни и органического вещества.

* Не исключается и возможность боковой миграции растворов (зоны выщелачивания и концентрации находятся на одном уровне) или даже обратное соотношение между горизонтами (выщелачивание сверху, осаждение внизу). Однако анализ большинства гидротермальных месторождений показывает, что растворы двигались снизу вверх.

Глава 18. УРАН В НООСФЕРЕ

Геохимическая деятельность человеческого общества, которую А. Е. Ферсман назвал техногенезом, в наши дни становится одним из самых мощных факторов миграции атомов на земной поверхности. Развитие промышленности, сельского хозяйства, транспорта, строительства и т. д. приводит к изменению атмосферы, гидросферы, литосферы. Биосфера существенно изменяется, она превращается в новую, чрезвычайно сложную систему, которую В. И. Вернадский назвал «ноосферой» (сферой разума) [38].

Геохимия урана в ноосфере во многом аналогична геохимии других металлов, но имеет и специфические особенности, связанные с уникальными свойствами урана как ядерного горючего.

Как и другие металлы, уран из недр поступает в ландшафты, мигрируя на сотни и тысячи километров от мест добычи к местам потребления. Как Fe, Ni, Co, Zr и др., уран в ноосфере переходит в металлическую форму, совершенно не свойственную земной коре, где самородный уран неизвестен и невозможен. Но в отличие от других металлов уран в ноосфере подвергается еще большей дифференциации — разделению на изотопы ^{235}U и ^{238}U . Во всех этих процессах человек действует вопреки законам геохимии земной коры и вынужден затрачивать огромное количество энергии. В ядерных реакторах уничтожаются изотопы урана ^{235}U , т. е. в этом случае человек как бы ускорил природный процесс, заменив естественный радиоактивный распад более быстрым искусственным делением атомных ядер. В ноосфере осуществляется изменение изотопных отношений урана ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) в пользу ^{238}U . Когда этот изотоп начнет использоваться в атомных электростанциях (АЭС), понизится и его содержание в ноосфере. Таким образом, деятельность человека, как и стихийный природный процесс, направлена к уменьшению кларка урана, причем в ноосфере процесс этот резко ускорился.

Сжигание ядерного горючего сопровождается выделением большого количества тепла, в связи с чем практическое использование урана способствует разогреванию ноосферы, а в районах АЭС возможно и тепловое загрязнение (гибель рыбы, понижение содержания кислорода в воде, разрастание водорослей и т. д.).

Наконец, с техногенной миграцией урана связано увеличение радиоактивности среды, что требует захоронения радиоактивных отходов и ставит новые проблемы.

Все это свидетельствует о том, что изучение геохимии урана в ноосфере имеет не только научное, но и важное практическое значение. Выше мы рассмотрели лишь качественный аспект проблемы, но здесь, как и при решении других вопросов геохимии, необходим и количественный подход. В связи с этим остановимся на геохимическом анализе размеров добычи урана.

История добычи и практического применения урана делится на три этапа. В первый, продолжавшийся более 100 лет, уран использовался только для лабораторных экспериментов, и его добыча практически была равна нулю. Этот этап начался в 1789 г., когда немецкий химик Клапрот впервые выделил желтый окисел урана (металлический уран был получен лишь в 1841 г.), и закончился открытием радиоактивности в 1896 г. Уже первые опыты М. Кюри по извлечению радия потребовали тонны урана, а с 1906 г., когда стала развиваться радиевая промышленность, резко увеличилась и добыча урана. Всего до 1940 г. в мире было добыто 4000—7000 т урана, из которого извлекли около 1000 г радия [168]. Третий этап начался в 1942 г. в связи с открывшейся возможностью использовать уран в качестве ядерного горючего. Это привело к резкому росту добычи металла. Перспективы развития атомной энергетики вызовут еще большее увеличение масштабов работ в ближайшие годы [168]. Можно ли оценить эти величины с геохимических позиций и есть ли смысл в такой оценке? «Много» или «мало» добывают урана, каков критерий оценки?

Добыча урана, как и всякого другого элемента, во многом определяется его свойствами. Так, открытие возможности использования ядерной энергии привело к резкому росту добычи урана после 1942 г. Играет роль и способность элемента концентрироваться в земной коре, т. е. образовывать рудные месторождения.

Однако, оперируя только понятиями «потребность производства», «способность к концентрации» и аналогичными, мы никогда не поймем, почему, например, ежегодно добыча урана в капиталистических странах составляет десятки тысяч тонн, железа — сотни миллионов тонн, а золота — сотни тонн. Здесь сказывается действие

другого фактора — распространенности элементов в земной коре, их кларков. В связи с этим мы предложили ввести новый показатель — степень использования химического элемента относительно его кларка, который назвали технофильностью [158, 159]. Он характеризуется отношением ежегодной добычи химического элемента в тоннах к его кларку в литосфере. Технофильность учитывает использование не только свободного элемента, но и его соединений, однако расчет проводится на элемент. Можно рассчитывать технофильность для отдельной страны, группы стран, всего мира. Технофильность очень динамична: для некоторых элементов, в том числе для урана, она меняется в течение нескольких лет. Используя опубликованные данные, мы подсчитали технофильность урана в капиталистических странах, исходя из кларка урана в литосфере — $2,5 \cdot 10^{-4}\%$.

Технофильность урана на «радиевом» этапе измерялась величинами $n \cdot 10^3$ — $n \cdot 10^6$, а на «урановом» этапе — (после 1942 г.) выросла на два порядка — до $n \cdot 10^7$ — $n \cdot 10^8$. Оценить эти значения можно, сравнив технофильность урана и других элементов (рис. 37).

Элементы, сходные по химическим свойствам, нередко образуют группы по технофильности, хотя их кларки и резко различны. Например, кларк железа — 4,65, марганца — 0,1, а технофильность их одинаковая — $6 \cdot 10^7$. Близки технофильности Al и Mg, W, Hg и Sb, Au и Ag, но имеются и значительные различия — например, Na и K. Приведенные данные показывают, что человек в своей хозяйственной деятельности вынужден учитывать кларки: во многих случаях родственные элементы извлекаются из недр пропорционально кларкам.

Технофильность урана в 50—60-х годах составляла $1 \cdot 10^8$ — $n \cdot 10^7$, т. е. уран попадал в одну группу с Cr, Mo, W, Ca, Se, As, P, Zn, S, I и Ni. Уран технофильнее Al, K, Mg, многих редких элементов (Tl, Ge, V, Pt, Be и т. д.) и значительно менее технофилен, чем Pb, Cl, Au и тем более C.

На «радиевом» этапе уран располагался в группе наименее технофильных металлов. С началом использования атомной энергии технофильность урана резко увеличилась, и он обогнал в этом отношении такие важнейшие металлы, как железо и марганец. Но все же уран относительно своего кларка извлекается из недр менее интенсивно, чем многие другие элементы. Использо-

ние урана в АЭС выдвинуло его в группу энергетического сырья, к которой принадлежит и углерод, обладающий наивысшей технофильностью ($n \cdot 10^{10}$).

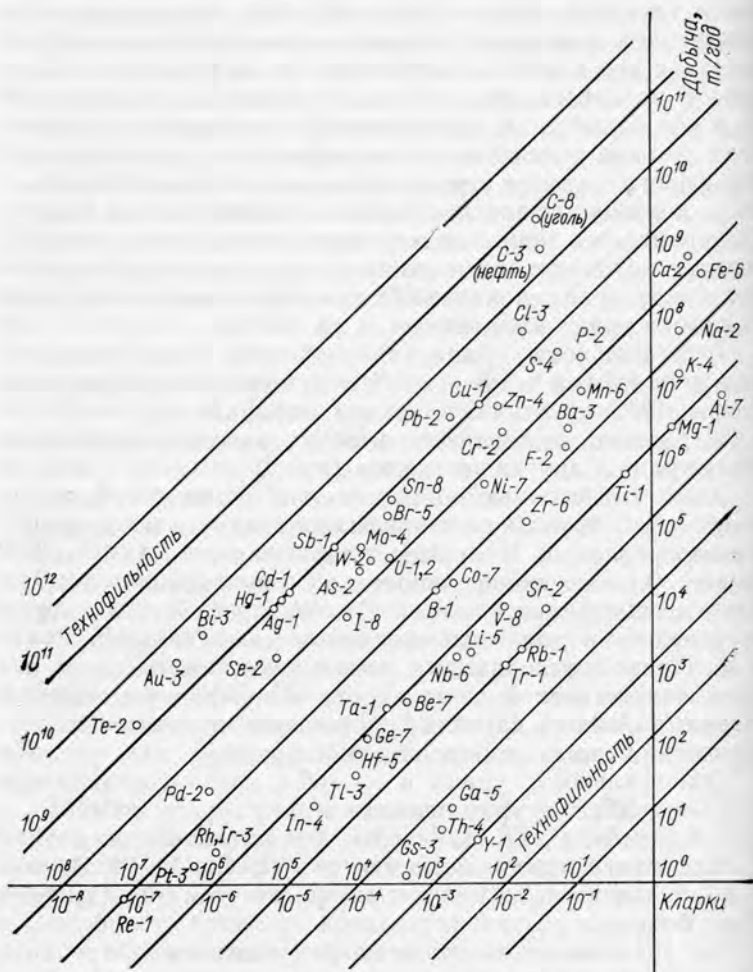


Рис. 37. Технофильность элементов [161].

Это позволяет и с геохимических позиций прогнозировать значительный рост добычи урана в ближайшие десятилетия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Огромный поток информации по различным вопросам геохимии урана не только значительно расширил наши представления о поведении этого металла в зоне гипергенеза, но и дал промышленности важные практические рекомендации по поискам, разведке и эксплуатации месторождений урана. Были установлены новые геохимические явления и закономерности, что привело к появлению новых научных понятий, как, например, эпигенетическая зональность, зона пластового окисления, геохимический барьер, глеевый класс восстановительной среды и др. В значительной степени на примере урана оформилась геохимия эпигенетических процессов зоны гипергенеза как особый и важный раздел геохимии гипергенных процессов вообще. В связи с этим опыт изучения геохимии урана представляет большой интерес для разработки геохимии других рудных элементов, особенно металлов с переменной валентностью — молибдена, меди, ванадия, серебра, рения, возможно, также цинка, свинца и других халькофилов. Условия образования некоторых месторождений этих металлов необходимо анализировать с позиций, рассмотренных в книге.

Отметим новые положения геохимии урана.

Основной закон геохимии урана в зоне гипергенеза.

Одна из характерных особенностей гипергенной геохимии урана состоит в том, что это очень гидрофильный элемент (с контрастной и энергичной водной миграцией) и слабо биофильный [160]. Подобное сочетание встречается не часто. Как правило, элементы, легко образующие растворимые соединения и энергично мигрирующие в природных водах, концентрируются и живым веществом. Таковы В, S, Ca, Mg, Na, F, Cl, Br, I, Fe, Mn и др. Наоборот, элементы, малоподвижные в водах, слабо захватываются организмами — это Al, Ti, Zr, Cr, Ga, V, TR и др.

Это позволило расширить и уточнить формулировку основного закона геохимии урана в зоне гипергенеза, данную нами ранее: поведение урана в зоне гипергенеза определяется его слабой биофильностью, энергичной водной миграцией в окислительной обстановке (подобно Ca, Mg, Na, Sr, F, Zn) и слабой (подобно Al, Ti, Zr, Th, TR) в восстановительной, что приводит к концентрации урана на восстановительных барьерах [160].

Геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной миграции (по А. И. Перельману)

Воздушные мигранты

Активные (образуют химические соединения) O, H, C, N, I	Пассивные (не образуют химических соединений) Ag, He, Ne, Kr, Xe, Rn
--	--

Водные мигранты

Катионогенные элементы	Анионогенные элементы
------------------------	-----------------------

Очень подвижные ($K_X = 10n - 100n$)

с постоянной валентностью
Cl, Br
с переменной валентностью
S

Подвижные с постоянной валентностью ($K_X = n - 10n$)

Ca, Na, Mg, Sr, Ra	F, B
---------------------------	-------------

Слабоподвижные ($K_X = 0, n - n$)

с постоянной валентностью

K, Ba, Rb, Li, Be, Cs	Si, P
------------------------------	--------------

с переменной валентностью

Tl	Ge, Sn, Sb, As
-----------	-----------------------

Подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановках ($K_X = 0, n - n$) и инертные в восстановительной сероводородной обстановке ($K_X < 0, n$); осаждаются на сероводородном барьере

Хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере

Zn, Cu, Ni, Pb, Cd

Мигрируют и в кислых и в щелочных водах окислительной обстановки

Hg, Ag

Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке ($K_X = 0, n - n$) и инертные в восстановительных (глеевой и сероводородной) обстановках; осаждаются на сероводородных и глеевых барьерах

V, Mo, Se, U, Re

Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой среде ($K_X = 0, n-n$) и инертные в окислительной и восстановительной сероводородной обстановках; осаждаются на кислородных и сероводородных барьерах

Fe, Mn, Co

Малоподвижные в большинстве обстановок ($K_X = 0, n-0, 0n$ и менее)

Слабая миграция с органическими комплексами; частично мигрируют в сильноокислой обстановке

Al, Ti, Cr, Ce, Nd, Y, La, Ga,
Th, Sc, Sm, Gd, Dy, Tb, Er,
Tm, Ho, Eu, Lu, Yb, In, Bi

Слабая миграция с органическими комплексами; частично мигрируют в щелочной обстановке

Zr, Nb, Ta, W, Hf, Te

Не образуют или почти не образуют химических соединений; характерно самородное состояние

Os, Pd, Ru, Pt, Au, Rh, Ir

Примечание. Элементы, выделенные шрифтом, накапливаются биогенным путем.

Место урана в геохимической классификации элементов. Классификация элементов в зоне гипергенеза построена на основе представлений о форме и интенсивности миграции (табл. 23). Уран принадлежит к группе анионогенных элементов, подвижных и слабоподвижных в окислительной обстановке ($K_X = n \div 0, n$) и инертных в восстановительных обстановках, с чем связано их осаждение на геохимических барьерах. Этим определяется ассоциация урана в зоне гипергенеза с V и особенно с Mo, Se и Re. Способность осаждаться на сероводородном барьере определяет ассоциацию урана и с халькофильными элементами, особенно с Cu, Pb и Ag.

Наряду с такими общими свойствами уран проявляет в зоне гипергенеза и свою яркую индивидуальность, связанную с тем, что в шестивалентной форме он ведет себя и как катион, образуя уранил-ион UO_2^{2+} , и как анион, входя в состав комплексных соединений. Это отличает шестивалентный уран от элементов, мигрирующих только в виде одной из указанных форм — в виде катиона (например, Ca, Mg и др.) или аниона (например, Si, P и др.), и обуславливает его высокую миграционную способность в широком диапазоне значений

pH. Эта особенность отличает уран и от соседей по группе. Так, V, Mo и Se в щелочных водах более подвижны, чем в кислых, где они образуют нерастворимые соединения (Mo) или легко восстанавливаются (V, Se).

Источник урана для образования экзогенных месторождений. Исследователи эпигенетических урановых месторождений, формирующихся в настоящее время, обнаружили неожиданный аспект в этой проблеме. Представляется, что особый источник — строго локализованный рудоносный раствор с высоким содержанием металла — не обязателен. Напомним, что в качестве рудоносных растворов выступают подземные воды, характерные для массивов гранитоидов, сланцев, многих осадочных пород. Иначе говоря, особые рудоносные растворы для образования месторождений некоторых (возможно, многих) типов не обязательны — главную роль играет продолжительность существования геохимического барьера, на котором осаждается рудный элемент. С этих позиций следует рассматривать и формирование других типов урановых месторождений, а также месторождений других металлов, сосредоточив внимание на особенностях геохимических барьеров.

Эпигенетическая теория образования инфильтрационных урановых месторождений. Сочетание геологических, геохимических и гидрогеохимических методов исследования позволило советским ученым разработать эпигенетическую теорию образования месторождений данного класса [22]. Согласно этой теории, в аридных районах на приподнятых крыльях артезианских бассейнов в различных вмещающих породах формируются кислородные пластовые воды, содержащие $n \cdot 10^{-5}$ г/л урана и молибдена. Такие фоновые для данных регионов воды являются рудоносными растворами U, Mo, возможно, также Se и других спутников U. Конечно, не все кислородные подземные воды содержат столь высокие количества урана, но подобные воды распространены регионально, они формируются в достаточно широко распространенных горных породах, как, например, в гранитоидах, углеродистых сланцах, красноцветах и т. д.

Кислородные воды, проникая в сероцветные водоносные горизонты, содержащие твердые, жидкие или газообразные восстановители (сульфиды, углистые или битумные органические вещества и т. д.), расходуют свой кислород на окисление, в ходе которого формируется зо-

на пластового окисления. На ее выклинивании возникает восстановительный геохимический барьер, на котором осаждаются уран и его спутники. Эти представления позволили использовать зоны пластового окисления в качестве важнейшего поискового признака месторождений. В этом заключается большое практическое значение эпигенетической теории: используя ее положения, с помощью направленного бурения обнаружили месторождения, не имеющие выходов на поверхность (невскрытые месторождения).

В гумидных районах в связи с низким фоновым содержанием урана в водах условия для формирования месторождений данного типа менее благоприятны. Они возможны на участках распространения пород, обогащенных ураном, где кислородные подземные воды также обогащаются этим металлом (районы развития гидротермальных и других урановых месторождений, углеродистых сланцев, гранитоидов и т. д.).

О зоне пластового оглеения. Зона пластового окисления образуется при окислении минералов Fe (II), и ее внешним выражением служит пластовая лимонитизация. Таким образом, это зона окисления по железу. Однако среда, восстановительная для железа, для урана может быть окислительной. Поэтому наряду с зоной окисления возможна зона пластового оглеения, к выклиниванию которой также предположительно могут быть приурочены восстановительные барьеры (резкоглеевые или сероводородные). Эти представления значительно расширяют перспективы поисков инфильтрационных месторождений на приподнятых крыльях артезианских бассейнов. С этих позиций необходимо рассматривать зоны пластового оглеения в качестве важного поискового признака.

О многоэтапности и разнотипности экзогенного эпигенеза. В период своего становления эпигенетическая теория генезиса экзогенных урановых месторождений рассматривала кислородное пластовое окисление и связанное с ним рудообразование как непрерывный одноактный процесс. Последующие работы существенно дополнили эту простую схему, так как выяснилось, что при формировании данных месторождений нередко имели место эпигенетические процессы прямо противоположного типа и направления. С одной стороны, это окислительный рудоформирующий эпигенез, связанный с инфильтрацией сверху кислородных вод, а с другой —

восстановительный эпигенез, обязанный поступлению жидких или газообразных углеводородных восстановителей из более глубоких частей артезианского бассейна.

Обе категории процессов при формировании конкретных месторождений могли сменять друг друга неоднократно, в связи с чем в реальных геологических условиях наблюдается чередование и наложение друг на друга окислительных и восстановительных процессов разных этапов. Это определяет чрезвычайно сложную картину эпигенетической зональности и формы рудных тел, наложение восстановления на зону окисления и другие явления.

Таким образом, историческая геохимия некоторых месторождений складывается из противоположных процессов окислительного и восстановительного эпигенеза.

Восстановительный эпигенез тесно связан с нефтегазоносностью территории, раскрытием структур, миграцией углеводородов по разломам или пластам. Эти процессы приурочены к этапам тектонических поднятий.

О роли органических веществ в рудообразовании. Растительные остатки обладают восстановительными свойствами и в связи с этим способностью накапливать уран уже на ранних стадиях захоронения. Поэтому встречаются рудные концентрации урана в ассоциации с растительными остатками всех стадий углефикации — с торфом, бурой и каменным углями, минерализованными остатками древесины, рассеянными углистыми включениями, дисперсным сапропелевым веществом и т. д.

В отличие от этого углеводородные соединения нефтяного ряда способны восстанавливать и концентрировать уран только в окисленном состоянии (битумы). С этой закономерностью связаны и геологические особенности локализации месторождений урана, ассоциирующих с той или другой группой органических веществ.

В целом значение природных органических веществ для образования месторождений урана любого генезиса переоценить трудно. В экзогенных же процессах органические вещества являются наиболее активными компонентами, концентрирующими уран в промышленных масштабах. Полностью подтверждаются слова В. И. Вернадского: «Концентрация урана органическим веществом — факт исключительный в его геохимической истории, так как все другие известные нам процессы способствуют его рассеянию».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агамиров С. Ш. Геохимический баланс радиоактивных элементов в бассейне Черного моря. — «Геохимия», 1963, № 6, с. 612.
2. Айзексен В. Геология урановых месторождений в формациях Шайнарampf и Чинд плато Колорадо. — В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 6. Геология урана и тория. М., 1958, с. 413.
3. Актиниды. Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. Пер. с англ. М., 1955.
4. Алексин О. А., Моричева Н. П. К изучению сорбций микроэлементов карбонатной системы природных вод. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 133, № 4, с. 943.
5. Альтгаузен М. Н. Причины возникновения эпохи накопления редких металлов и фосфора в морских осадках нижнего палеозоя. М., 1956.
6. Альтовский М. Е., Швец В. М. Закономерности распределения органических веществ в подземных водах. Генезис минеральных и термальных вод. — В кн.: Доклады советских геологов на 33-й сессии Международного геологического конгресса. М., 1968, с. 121.
7. Алхазашвили Г. М., Невский Б. В., Архарова И. И. Исследование сорбции урана на минералах вмещающих пород. — «Атомная энергия», 1964, т. 16, с. 51.
8. Андреев А. Г., Квашневская Н. В., Комаров В. С. Уранометрическая съемка. — В кн.: Методы поисков урановых месторождений. М., 1969, с. 173—200.
9. Андреев А. Г., Комаров В. С., Лопаткина А. П., Сергеев А. Н. Об оценке возраста урановых гидроморфных почв по накоплению иония. — «Геохимия», 1969, № 6, с. 724.
10. Андреев П. Ф., Андреева И. В., Рогожина Э. М. Взаимодействие солей уранила с компонентами растительной ткани и их некоторыми производными. — «Геохимия», 1962, № 4, с. 313.
11. Андреев П. Ф., Чумаченко А. П. О процессах восстановления урана на природных органических веществах. — «Геохимия», 1964, № 1, с. 16.
12. Антропов П. Я. Перспективы поисков промышленных месторождений урана в депрессивных зонах земной коры. — «Изв. АН АрмССР. Науки о Земле», 1969, т. 22, № 6, с. 37.
13. Астрахан Е. Д. Некоторые возможные формы гипергенной миграции урана в гумидных областях и их поисковое значение. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 7—11.
14. Бабинец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод (по материалам исследований юго-западных районов Русской платформы). — В кн.: Проблемы гидрогеологии. Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов. М., 1960, с. 144.
15. Барабаш А., Вираг К. Механизм образования осадочных урановых руд на примере Мечекского месторождения (ВНР). — «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 2, с. 143.
16. Баранов В. И., Кузьмина Л. А. Скорость отложения осадков в Индийском океане. — «Геохимия», 1958, № 2, с. 99.

17. Баранов В. И., Морозова Н. Г., Акимова Т. Г., Орлова А. В. Естественные радиоэлементы в поверхностных и почвенно-грунтовых водах. — «Геохимия», 1968, № 3, с. 334.
18. Баранов В. И., Морозова Н. Г., Кунашева К. Г. и др. К вопросу о радиометрическом методе поисков газонефтяных месторождений. — «Геохимия», 1959, № 5, с. 530.
19. Баранов В. И., Титаева Н. А. Содержание урана, тория, радия и иония в четвертичных отложениях долины р. Лены. — «Геохимия», 1961, № 2, с. 110—114.
20. Батулин С. Г. О некоторых особенностях геохимии урана в морях и озерах. — «Тр. Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии», 1962, вып. 70, с. 15—19.
21. Батулин С. Г. Условия образования урановых аномалий в аридных областях по данным изучения поровых растворов. — В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М., 1973, с. 20—21.
22. Батулин С. Г., Головин Е. А., Зеленова О. И. и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М., 1965.
23. Батулин С. Г., Сидельникова В. Д. Некоторые вопросы геохимии молибдена и урана в водах и современных отложениях пустынь. — В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений. М., 1970, с. 167.
24. Батурин Г. Н., Коченов А. В. Миграция урана в реках и время его пребывания в водах Мирового океана, морей и озер. — «Геохимия», 1969, № 6.
25. Батурин Г. Н., Коченов А. В., Ковалева С. А. Некоторые особенности распределения урана в водах Черного моря. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 166, № 3, с. 698—700.
26. Батурин Г. Н., Коченов А. В., Сенин Ю. М. Концентрация урана в современных океанических осадках в зонах подъема вод. — «Геохимия», 1971, № 4.
27. Бейтс Т., Стрел Э. Минералогия и химия урансодержащих черных сланцев. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., 1959, с. 93—99.
28. Белова Л. Н. и др. Геологические условия образования гидротермальных урановых и уран-ториевых месторождений. — В кн.: Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. Т. 1. М., 1969, с. 150—174.
29. Бобров В. А., Гофман А. М., Крейделев Ф. П., Куликов Л. А. Естественные радиоактивные элементы (ЕРЭ) в корях выветривания Кольванского массива. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 43—44.
30. Брегер И., Дьюл М. Органическая геохимия урана. — В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 8. Геология урана и тория. М., 1958, с. 486—490.
31. Брусиловский С. А. Исследование условий осаждения гидроксидов уранила из низкотемпературных водных растворов. — «Тр. ИГЕМ АН СССР», 1960, вып. 42.
32. Булатов С. Г., Щеточкин В. Н. Особенности рудообразующего процесса на урановых месторождениях пластовой кислородной зональности. — «Сов. геология», 1970, № 4, с. 110—119.
33. Вайсберг Б. И., Смирнов В. Н. О естественной радиоактивности

- лесных почв Марийской АССР. — В кн.: Сборник по обмену производственным и научным опытом. Вып. 4. М., 1967.
34. Ваньшин Ю. В., Гудошников В. В. Поведение урана в корках выветривания Южного Урала. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 48.
 35. Ваньшин Ю. В., Гудошников В. В. Роль эпигенетических процессов в перераспределении урана в корках выветривания и отложениях мезозойско-кайнозойского возраста Южного Урала. — Там же, с. 47.
 36. Васильева В. И. О собственно коровом типе радиоактивных аномалий. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1970, № 9, с. 126.
 37. Вдовенко В. М. Современная радиохимия. М., 1969.
 38. Вернадский В. И. Избр. соч. Т. I—V. М., 1954—1960.
 39. Вершинин А. С. Особенности методики биогеохимических поисков урановых месторождений в зоне гумидного климата. Биогеохимические поиски рудных месторождений. Улан-Удэ, 1969, с. 152.
 40. Викторов В. В., Елисеева О. П., Цейтлин С. Г., Жирова Н. К. Закономерности распределения радиоактивных элементов в гранитоидах Центральной части Северного Казахстана. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1967, № 9.
 41. Виноградов А. П. Примечания редактора. — В кн.: В. И. Вернадский. Избр. соч. Т. I. М., 1954, с. 361.
 42. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд. 2. М., 1957.
 43. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — «Геохимия», 1962, № 7, с. 3.
 44. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., 1967.
 45. Войнар А. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., 1953.
 46. Войткевич Г. В., Закруткин В. В. Основы геохимии. Ростов-на-Дону, 1970.
 47. Воскресенская Н. Т. К вопросу о форме нахождения урана в углях. — «Изв. АН КиргизССР», 1960, т. 2, вып. 5.
 48. Вудманс У. Взаимосвязь между урановыми месторождениями песчаникового типа и подземными водами в некоторых урановых горнопромышленных районах. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., 1959, с. 100—111.
 49. Габелмен Дж., Бойер У. Связь урановых месторождений с подводящими структурами, изменением вмещающих пород и минеральными зонами. Там же, с. 130—146.
 50. Гавшин В. М. Концентрация урана слоистыми алюмосиликатами как ступень в процессе рудообразования. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 28.
 51. Гаррелс Р. М., Крайст У. Л. Растворы, минералы, равновесия. Пер. с англ. М., 1968.
 52. Герасимов Ю. Г., Сойкин Л. С., Завьялов Н. Н. Распределение радиоактивных и малых элементов в коре выветривания чудино-бердичевских гранитов Украинского щита. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 49.
 53. Германов А. И. Основные черты гидрогеохимических условий

- формирования некоторых инфильтрационных месторождений урана. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1960, № 8, с. 75—89.
54. **Германов А. И.** Геохимические и гидродинамические условия возникновения эпигенетической урановой минерализации в нефтеводоносных горизонтах. — «Геохимия», 1961, № 2, с. 99—109.
 55. **Германов А. И., Багулин С. Г., Волков Г. А. и др.** Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Доклады советских ученых. Т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. М., 1959, с. 134—159.
 56. **Германов А. И., Волков Г. А., Лисицын А. К., Серебrennikov В. С.** Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. — «Геохимия», 1959, № 3, с. 259—263.
 57. **Германов А. И., Ярошевский А. А.** Динамика перераспределения вещества фильтрующими водами. — В кн.: Кинетика и динамика геохимических процессов. Труды I-го семинара по кинетике и динамике геохимических процессов. М., 1971, с. 111.
 58. **Глаголев Н. А.** Об инфильтрационной ураново-фосфорной минерализации в древней коре выветривания известняков. — «Геология рудных месторождений», 1967, № 4, с. 68.
 59. **Глико О. А.** Районирование по ландшафтным условиям поисков и оценка достоверности опробования в южных районах горно-таежной зоны. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 139.
 60. **Грабовников В. А., Самсонова Л. М.** Влияние формы нахождения урана в растворах на сорбцию его природными минеральными образованиями. — «Геохимия», 1968, № 10, с. 1250.
 61. **Гратт (мл.).** Урановые месторождения в третичных обломочных породах штатов Вайоминг и Северного Колорадо. — В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 6. Геология урана и тория. М., 1958, с. 460—470.
 62. **Григорьев К. А., Смирнова А. Д.** Уран в породах выветривания среднепалеозойских формаций. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 62.
 63. **Грицаенко Г. С. и др.** Минералогические типы зон окисления гидротермальных урановых и сульфидно-урановых месторождений СССР. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Доклады советских ученых. Т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. М., 1959, с. 69.
 64. **Гурский Г. В.** Естественная радиоактивность покровных отложений и почв Белоруссии. — В кн.: Геохимические провинции покровных отложений БССР. Минск, 1969.
 65. **Давыдова Т. Н., Гольдштейн Ц. Л., Суханова С. М.** Фауна, палеогеография черных сланцев и закономерности распределения в них урана. — В кн.: Состояние и задачи советской литологии. Т. 2. М., 1970.
 66. **Данковцев Р. Ф.** Некоторые вопросы геохимических методов поисков месторождений урана в Сибири. — «Сов. геология», 1965, № 1, с. 104—114.
 67. **Данчев В. И., Илиев П. Д., Лапинская Т. А.** О методике изучения экзогенных месторождений урана, приуроченных к тер-

- ригенным породам. — «Геология рудных месторождений», 1969, № 5, с. 34—46.
68. Данчев В. И., Лапинская Г. А. Месторождения радиоактивного сырья. М., 1965, с. 136—165.
 69. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. Пер. с англ. М., 1967.
 70. Дементьев В. С., Сыромятников Н. Г. Об условиях возникновения сорбционного барьера миграции урана в окислительной обстановке. — «Геохимия», 1968, № 4, с. 459.
 71. Демиденко А. М. Опыт ландшафтно-геохимического районирования с поисковыми целями в масштабе 1:25 000 (на примере горно-таежного района с преобладанием физических процессов выветривания). — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 123—139.
 72. Денсон Н., Гилл И. Урансодержащие лигниты и их отношение к вулканическим туфами восточных районов штатов Монтана и Дакота. — В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 6. Геология урана и тория. М., 1958, с. 538.
 73. Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. Некоторые термодинамические данные об устойчивости уранинитов переменного состава в гипергенных условиях. — «Атомная энергия», 1966, т. 21, с. 483—492.
 74. Евсева Л. С., Иванов К. Е., Кочетков В. И. Некоторые закономерности формирования эпигенетических урановых руд в песчанниках по экспериментальным и геохимическим данным. — «Атомная энергия», 1963, т. 14, с. 474—481.
 75. Евсева Л. С., Перельман А. И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., 1962.
 76. Евсева Л. С., Фомина Н. П. Окислительно-восстановительные свойства осадочных ураноносных пород. М., 1965.
 77. Евсева Л. С., Фомина Н. П., Кочетков В. И., Суражский Д. Я. К вопросу об условиях образования и классификации экзогенных эпигенетических месторождений урана. — В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., 1967, с. 326—367.
 78. Еремеев А. Н., Красников В. И., Фокин А. Н. Глубинные поиски погребенных месторождений урана. — В кн.: Методы поисков урановых месторождений. М., 1969, с. 345.
 79. Жданова Л. В. Особенности распределения радиоактивных и сопутствующих элементов в черносланцевых отложениях Восточного Саяна. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. М., 1970, с. 30.
 80. Зайцева З. П. Методика крупномасштабного районирования территорий с поисковыми целями в условиях тайги. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 101—123.
 81. Зеленова О. И., Виселкина М. А., Перельман А. И. Два типа восстановительных геохимических барьеров в экзогенных урановых месторождениях. — «Атомная энергия», 1970, т. 28, с. 3—9.
 82. Зеленова О. И., Кондратьева И. А., Лисицын А. К. Эпигенетические изменения красноцветных пород и урановое рудообразование над залежами углеводородов. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1969, № 2, с. 68.

83. **Зубов А. И.** Урансодержащие твердые битумы. — «Геология рудных месторождений», 1960, № 5, с. 6.
84. **Ибраев Р. А., Сыромятников Н. Г.** Об урано-молибденометрическом методе интерпретации вторичных ореолов рассеяния урановых месторождений аридной зоны. — «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1966, № 4, с. 75—85.
85. **Иванов К. Е.** Нарушения радиоактивного равновесия в зонах окисления урановых месторождений. — В кн.: Вопросы рудной радиометрии. М., 1962, с. 204—212.
86. **Иванов К. Е., Кудряшова Р. Г.** Эффект разделения изотопов урана в природе и перспективы его использования в геохимических исследованиях. — В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., 1963, с. 244—259.
87. **Исабаев Е. А., Усатов Э. П., Чердынцев В. В.** Изотопный состав урана природных объектов. — «Радиохимия», 1960, т. 2, вып. 1, с. 94.
88. **Казачевский И. В., Чердынцев В. В., Кузьмина Е. А. и др.** Изотопный состав урана и тория в зоне гипергенеза (природные воды). — «Геохимия», 1964, № 11, с. 1116.
89. **Карасев Б. В.** Определение изотопного состава урана в почве. — «Геохимия», 1970, № 2, с. 261.
90. **Кац Дж., Рабинович Е.** Химия урана. Пер. с англ. М., 1954.
91. **Каширцева М. Ф.** Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М., 1970.
92. **Каширцева М. Ф., Тростянский Г. Д.** Молибден в инфильтрационном месторождении урана. — «Геология рудных месторождений», 1968, № 3, с. 79.
93. **Кеннон Э., Клейнхемпл Ф.** Ботанические методы, применяемые для поисков урана. — В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 6. Геология урана и тория. М., 1958, с. 937—942.
94. **Керр П.** Околорудные изменения боковых пород как критерий при поисках месторождений урана. — Там же, с. 795.
95. **Киркинский В. А., Макаров Е. С.** Форма нахождения свинца в ураннитах и настуранах по экспериментальным данным. — В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 463.
96. **Ковалев А. А.** О полигенности уранового оруденения в угленосных отложениях. — «Сов. геология», 1970, № 10.
97. **Ковалевский А. Л.** Естественные радиоактивные элементы в растениях Сибири. Улан-Удэ, 1966.
98. **Ковалевский А. Л.** Радиометрические, гидрохимические и биогеохимические поиски урана в мерзлотно-таежных ландшафтах Сибири. — В кн.: Геохимические поиски в областях криогенеза. Л., 1970, с. 81.
99. **Ковальский В. В., Воротницкая И. Е., Лекарев В. С., Никитина Е. В.** Урановые биогеохимические пищевые цепи в условиях Иссык-Кульской котловины. — В кн.: Труды биогеохимической лаборатории. Т. 12. М., 1968, с. 5.
100. **Колядин Л. Б., Николаев Д. С., Гращенко Ю. В. и др.** Формы нахождения урана в водах Черного моря. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 4, с. 915, 917.
101. **Комлев Л. В., Иванова К. С.** О радиоактивном равновесии в акцессорных минералах. — «Радиохимия», 1964, т. 6, № 5, с. 585.
102. **Котельников Г. Н.** Особенности сдвига равновесия в ряду уран—

- радий в месторождениях урана с твердыми битумами. — «Атомная энергия», 1965, т. 19, с. 474—475.
103. **Коченов А. В., Батурин Г. Н.** Распределение урана в осадках Аральского моря. — «Океанология», 1967, т. 7, № 4, с. 623—627.
 104. **Коченов А. В., Зиновьев В. В., Ковалева С. А.** Некоторые особенности процесса накопления урана в торфяниках. — «Геохимия», 1965, № 1, с. 97.
 105. **Коченов А. В., Расулова С. Д.** Факторы, контролирующие распределение урана между водной фазой и донными осадками в различных природных условиях. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 12—22.
 106. **Красников В. И.** Основы рациональной методики поисков рудных месторождений. М., 1959.
 107. **Красников В. И.** Геологические предпосылки поисков месторождений урана. М., 1964.
 108. **Кренделев Ф. П., Бобров В. А.** Кларковые содержания U, Th и K в корах выветривания кислых изверженных и метаморфических пород Енисейского кряжа. — В кн.: Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. Новосибирск, 1970, с. 105—155.
 109. **Крылов А. Я., Шац М. М.** Некоторые закономерности в миграции урана в водах северо-западных районов СССР. — В кн.: Труды Радиового ин-та им. В. Г. Хлопина АН СССР. М.—Л., 1958.
 110. **Крылов А. Я., Атрашенок Л. Я.** Радиоактивность пород Восточной Антарктиды. — В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 539.
 111. **Кудрявцев В. Е.** О генезисе некоторых жильных месторождений. — «Геология рудных месторождений», 1972, № 6, с. 51—67.
 112. **Кудрявцев В. Е.** О двух фронтах выщелачивания урана при формировании каолиновых кор выветривания силикатных пород. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 63.
 113. **Кузнецов Ю. В., Елизарова А. Н., Лисицын А. П., Френк-лих М. С.** Исследование механизма осаждения Pa^{231} и Th^{230} из океанических вод. — «Радиохимия», 1966, т. 8, № 4.
 114. **Лазько Е. М.** Основы региональной геологии СССР. Т. 3. М., 1971.
 115. **Лапина Г. К., Куцель Е. Н., Евсева Л. С.** Гидрохимические поиски. — В кн.: Методы поисков урановых месторождений. М., 1969, с. 201.
 116. **Ларсен Е. С., Фейр Ж.** Распределение урана и тория в интрузивных породах. Пер. с англ. — В кн.: Ядерная геология. М. 1956, с. 104.
 117. **Ласкорин Б. Н., Метальников С. С., Терентьев А. С.** Извлечение урана из природных вод. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Доклады советских ученых. Т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. М., 1959, с. 259—265.
 118. **Латимер В. М.** Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. Изд. 2. М., 1954.
 119. **Леонова В. А.** К минералогии и кристаллографии уранинитов Северной Карелии. — «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1959, вып. 1, с. 88.
 120. **Линецкий В. Ф.** О летучих компонентах углефикации рассеянного органического вещества осадочных пород на различных

- стадиях метаморфизма. — В кн.: Геохимия углеродсодержащих флюидов. Киев, 1967, с. 34.
121. Липилина И. И. Уранил и его соединения. М., 1959.
 122. Лисицын А. К. Гидрогеологические предпосылки экзогенного эпигенетического рудообразования с участием пластовых вод. — «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 6, с. 122.
 123. Лисицын А. К. Соотношение окислительно-восстановительных равновесий урана и железа в пластовых водоносных горизонтах. — «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 5 с. 77.
 124. Лисицын А. К. Об условиях осаждения молибдена и селена в экзогенных эпигенетических месторождениях урана. — «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 5.
 125. Лисицын А. К., Круглов А. И., Пантелеев В. М., Сидельникова В. Д. Условия накопления урана в низинных старичных торфяниках. — «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 3, с. 103.
 126. Лисицын А. К., Кузнецова Э. Г. О роли микроорганизмов в образовании восстановительных геохимических барьеров на выклинивании зон пластовой лимонитизации. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1967, № 1, с. 31.
 127. Лисицына Н. А., Лубченко И. Ю. Некоторые данные о влиянии вторичной минерализации на распределение элементов в коре выветривания основных пород. — «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 6, с. 117.
 128. Лопаткина А. П. Закономерности миграции урана в природных водах гумидных областей и их использование при определении гидрохимического фона урана. — «Геохимия», 1964, № 8, с. 890.
 129. Лопаткина А. П. Условия накопления урана торфами. — «Геохимия», 1967, № 6, с. 708.
 130. Лопаткина А. П., Комаров В. С., Сергеев А. Н., Андреев А. Г. Некоторые особенности накопления урана живыми и отмирающими растениями — торфообразователями. — «Геохимия», 1970, № 3, с. 215.
 131. Макаров Е. С. и др. Кристаллическое строение уранинитов и настуранов. — «Геохимия», 1960, № 3, с. 193—213.
 132. Мак-Келви В. Уран в фосфатных породах. — В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Т. 6. Геология урана и тория. М., 1958, с. 577.
 133. Мак-Келви В., Эверхарт Д., Гаррелс Р. Происхождение урановых месторождений. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. Пер. с англ. М., 1959, с. 426—484.
 134. Мак-Клейн Л., Баллвинкель Е., Хьюгинс Д. Химия карбонатных соединений урана. Теория и применение. — В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955), Т. 8. Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности. М., 1958, с. 38—51.
 135. Малышев В. И. Определение коэффициентов радиоактивного равновесия как метод изучения миграции урана, иония и радия. — «Сов. геология», 1958, № 7, с. 138.
 136. Малышев В. И., Шарков Ю. В., Соколова З. А. Опыт применения изотопного анализа для изучения процессов выветривания и ореолообразования на различных ураноносных участках в

- горно-таежной зоне. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 39—55.
137. **Малюга Д. П.** Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М., 1963.
 138. **Манская С. М., Дроздова Г. В.** Геохимия органического вещества. М., 1964.
 139. **Мейсон Б.** Основы геохимии. М., 1971.
 140. **Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч.** Поиски месторождений урана. М., 1957.
 141. **Миллер Д., Калп Дж.** Изотопные данные о происхождении урановых руд плато Колорадо. — В кн.: Изотопы свинца в рудных месторождениях. Пер. с англ. М., 1969, с. 320—344.
 142. **Миляев А. С., Фокин А. Н.** Погребенные вторичные ореолы рассеяния эндогенных месторождений. — В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. М., 1963, с. 35.
 143. **Миляев А. С., Шарков Ю. В.** К вопросу об изучении ослабленных аномалий. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 63—68.
 144. **Моисенко У. И.** Опыт применения биогеохимической съемки при поисках месторождений урана на заболоченных площадях. — «Геохимия», 1959, № 1, с. 96.
 145. **Мураками Ю. и др.** Геохимические поиски урановых месторождений в Японии. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., 1959, с. 415—430.
 146. **Наумов Г. Б., Миронова О. Ф.** Окислительно-восстановительное равновесие в системе уран—железо в карбонатной среде и его значение в геохимии. — «Геохимия», 1960, № 3, с. 241.
 147. **Некрасова З. А.** К вопросу о генезисе уранового оруденения в углях. — В кн.: Вопросы геологии урана. Приложение № 6 к ж. «Атомная энергия», 1957, с. 37—54.
 148. **Никифорова Е. М.** Некоторые закономерности миграции урана в природных водах Южного Забайкалья. — В кн.: Микроэлементы в ландшафтах Советского Союза. М., 1969, с. 184.
 149. **Никифорова Е. М., Юфа Б. Д.** Особенности миграции урана и радия в горных ландшафтах Забайкалья и их значение для радиометрических поисков. — «Вестн. МГУ, сер. V, география», 1970, № 4, с. 75.
 150. **Овчинников А. М.** Основные принципы гидрогеологического районирования. — В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., 1960, с. 106—109.
 151. **Овчинников А. М.** Очаги разгрузки напорных вод и их геохимическое значение. — «Сов. геология», 1968, № 7, с. 140—142.
 152. **Оношко И. С.** Ураноносность битумов. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 55.
 153. **Основные черты геохимии урана.** Под ред. А. П. Виноградова. М., 1963.
 154. **Островская Г. Я.** Об уране в породах угленосных формаций. — «Атомная энергия», 1970, т. 28, с. 467—471.
 155. **Пантелеев В. М.** Микробиологическая восприимчивость органического вещества подземных вод и ее геохимическое значение. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 238.

156. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., 1968.
157. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., 1966.
158. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., 1972.
159. Перельман А. И. Геохимия биосферы. М., 1973.
160. Перельман А. И. Кларки концентрации и их роль в геохимии (на примере урана). — В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М., 1973, с. 106—129.
161. Перельман А. И. Технофильность урана. — Там же, с. 189—194.
162. Перельман А. И. и др. Гипергенные эпигенетические изменения в осадочных породах и их роль в рудообразовании. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968.
163. Петров В. П. Основы учения о древних корях выветривания. М., 1967.
164. Пирс А., Миттон Дж., Барнетт П. Геохимия урана в органических веществах нефтеносных пород. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., 1959, с. 53—63.
165. Плуман И. И. Ураноносность черных битуминозных аргиллитов верхней юры Западно-Сибирской плиты. — «Геохимия», 1971, № 11, с. 1262.
166. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1965.
167. Полюнов Б. Б. Избранные труды. М., 1956.
168. Попов Г. Н., Лобанов Д. П. Разработка месторождений радиоактивных руд. М., 1970.
169. Попова Т. П. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы $U^{VI}-U^{IV}$ от кислотности и анионного состава природных вод. — «Бюлл. научн.-техн. информ. Министерства геологии и охраны недр СССР», 1962, № 3, с. 24—28.
170. Пошехонов Е. Ф. О влиянии градиентов некоторых физико-химических параметров среды на динамику инфильтрационного рудообразования. — В кн.: Кинетика и динамика геохимических процессов. Труды 1-го семинара по кинетике и динамике геохимических процессов. М., 1971, с. 96.
171. Пристер Б. С., Пристер С. Действие урана на рост и развитие растений и накопление его в зависимости от содержания в среде произрастания. — «Радиобиология», 1970, № 1, с. 27.
172. Пустовалов Л. В., Холодов В. Н. Хром. — В кн.: Металлы в осадочных толщах. Черные металлы, цветные легкие металлы. М., 1964, с. 171.
173. Рассел Р. Связь уранорудных месторождений с нефте- и газоносными структурами. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., 1959, с. 81—92.
174. Расулова С. Д. Геологические и геохимические условия накопления урана в торфяниках. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 73.
175. Рехарский В. И. Особенности распределения молибдена, урана, меди и других элементов в породах на примере юго-западных отрогов Тянь-Шаня. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1965, № 1, с. 44.

176. Рожкова Е. В., Разумная Е. Г., Серебрякова М. Б., Щербак О. В. Роль сорбции в концентрации урана в осадочных породах. — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Доклады советских ученых. Т. 3. Ядерное горючее и реакторные металлы. М., 1959, с. 13—32.
177. Салаи А. Значение гумуса в геохимическом обогащении урана. — Там же. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. Геология атомного сырья. М., 1959, с. 72—80.
178. Салаи А. Роль гуминовых кислот в геохимии урана и их возможная роль в геохимии других катионов. — В кн.: Химия земной коры. Т. 2. М., 1964, с. 428.
179. Сапожников Д. Г., Виселкина М. А. Экзогенное урановое месторождение, связанное с нестроженной континентальной толщей. — «Геохимия рудных месторождений», 1962, № 3, с. 22—42.
180. Сауков А. А. Радиоактивные элементы Земли. М., 1961.
181. Сауков А. А. Геохимия. М., 1966.
182. Сафронов Н. И. Опыт геохимических поисков на крайнем северо-востоке СССР. — В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений. М., 1957, с. 236.
183. Серебренников В. С. Гидрогеохимические условия образования мышьяковых и фосфорных слюдок урана. — «Геохимия», 1966, № 5, с. 502—510.
184. Серебрякова М. Б. Опыт применения физико-химических методов для экспериментального определения форм нахождения урана в подземных водах. — «Геохимия», 1964, № 9, с. 926—936.
185. Серегин С. И. Резко ослабленные вторичные ореолы рассеяния рудных элементов как поисковый признак месторождений в карбонатных породах в условиях влажного климата. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., 1971, с. 56—63.
186. Сидельникова В. Д. Некоторые вопросы миграции селена в пустынях. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 246.
187. Сидоренко А. В., Теняков В. А., Розен О. М. и др. Основные черты геохимии гипергенеза раннего докембрия. Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов. М., 1971.
188. Синдеева Н. Д. Минералогические типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., 1959.
189. Смирнов А. А., Щербаков А. В. Методические указания по интерпретации и проверке радиогидрогеологических аномалий с целью поисков урановых месторождений. М., 1957.
190. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М., 1969.
191. Смолин П. П. Прикладное значение петрохимической дисперсии кларков. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 166, № 1.
192. Сморгачев И. Е. Роль магматических процессов в образовании гидротермальных урановых месторождений. — В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., 1966.
193. Смыслов А. А. Закономерности распределения и миграции урана и тория в горных породах земной коры. — «Тр. ВСЕГЕИ, новая серия», Л., 1968, т. 164.
194. Старик И. Е. Вопросы геохимии урана и радия. — В кн.: В. И. Вернадскому — АН СССР. Т. 1. М., 1936, с. 444.
195. Старик И. Е. О форме нахождения и условиях первичной мигра-

- ции радиоэлементов в природе. — «Успехи химии», 1943, т. 12, вып. 4.
196. Старик И. Е. Основы радиохимии. М.—Л., 1959.
 197. Старик И. Е. Ядерная геохронология. М.—Л., 1961.
 198. Старик И. Е., Атрашенок Л. Я., Крылов А. Я. О радиоактивном равновесии в гранитах Центрального Тянь-Шаня. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 1, с. 195.
 199. Старик И. Е., Кузнецов Ю. В., Петряев Е. П., Легин В. К. Некоторые вопросы геохимии радиоактивных изотопов. — В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М., 1963, с. 374.
 200. Старик И. Е., Лазарев К. Ф. О форме нахождения атомов урана и тория в радиоактивных минералах. — «Радиохимия», 1959, № 1, с. 60.
 201. Старик И. Е., Лазарев К. Ф., Петряев Е. П. К вопросу о форме нахождения атомов радиоактивных элементов в минералах. — «Геохимия», 1961, № 2, с. 207.
 202. Старик И. Е., Николаев Д. С. и др. Содержание урана в природных водах СССР. — В кн.: Труды радиового ин-та им. В. Г. Хлопина. АН СССР. М.—Л., 1958.
 203. Старик И. Е., Старик Р. Е., Апполонова А. Н. Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом. — «Ж. неорганической химии», 1958, т. 3, вып. 1, с. 121—128.
 204. Старик И. Е. и др. К вопросу об условиях существования микроколичеств урана в растворе. — «Радиохимия», 1959, № 3, с. 385.
 205. Сташук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., 1968.
 206. Стрелянов Н. П., Оляха В. В. Коллекторские свойства ураноносных третичных карбонатных пород и генезис уранового оруденения. — «Изв. высших уч. заведений. Геология и разведка», 1969, № 11, с. 58.
 207. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., 1960.
 208. Сыромятников Н. Г. О межфазовом изотопном обмене урана-234 и урана-238. — «Геохимия», 1960, № 3, с. 268.
 209. Сыромятников Н. Г. Миграция изотопов урана, радия и тория и интерпретация радиоактивных аномалий. Алма-Ата, 1961.
 210. Сыромятников Н. Г. К вопросу использования изотопного отношения U^{234} и U^{238} для интерпретации урановых аномалий в рыхлых образованиях. — «Атомная энергия», 1965, т. 19, с. 169—174.
 211. Сыромятников Н. Г. Некоторые вопросы геохимии радиоактивных изотопов. — В кн.: Проблемы геохимии Казахстана. Алма-Ата, 1968, с. 80.
 212. Сыромятников Н. Г., Иванова Э. И. Радиологическое изучение гранитов массива Ортау (Центральный Казахстан). — «Геохимия», 1968, № 3, с. 315.
 213. Татсумото М., Гольдберг Е. Д. Некоторые вопросы геохимии урана в океане. В кн.: Вопросы геохимии и геохронологии океана. М., 1965, с. 256.
 214. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., 1962.
 215. Телитченко М. М. О накоплении и распределении урана, тория

- и стронция в дафниях и рыбах. — «Бюлл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. биол.», 1956, № 3.
216. **Титаева Н. А.** Поведение естественных радиоактивных элементов в процессе механического и химического переноса в условиях Якутии. — «Вестник МГУ, геология», 1969, № 3, с. 88.
 217. **Токарев А. Н., Щербаков А. В.** Радиогидрогеология. М., 1956.
 218. **Тугаринов А. И.** О причинах образования рудных провинций. — В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М., 1963, с. 163.
 219. **Уклонский А. С.** Парагенезис серы и нефти. Ташкент, 1940.
 220. **Успенский В. А.** Введение в геохимию нефти. Л., 1970.
 221. **Успенский Вад. А., Пеньков В. Ф.** Основные типы ураносодержащих органических веществ в осадочных, метаморфических и изверженных породах. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 76.
 222. **Федоров О. В.** Слюдково-молибдатный тип зоны окисления. — «Атомная энергия», 1968, т. 24, с. 582—583.
 223. **Ферсман А. Е.** Геохимия. М., т. 1—1933; т. 2—1934; т. 3—1937; т. 4—1939.
 224. **Фишер Р. П.** Урано-ванадиево-медное месторождение в районе плато Колорадо. — В кн.: Геология атомных сырьевых материалов. М., 1956, с. 375—395.
 225. **Фолинсби Р. Э.** Докембрийские металлогенические эпохи, атмосферные или центросферные? — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972, с. 253—262.
 226. **Фомина Н. П.** Об ураносодержащих твердых битумах в осадочных породах. — «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1960, вып. 6, с. 663.
 227. **Хейрих Э. У.** Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. Пер. с англ. М., 1962, с. 352—444.
 228. **Хилперт Л., Менч Р.** Месторождения урана в южной части бассейна Сан-Хуан (шт. Нью-Мексико). — В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избранные доклады иностранных ученых. Т. 8. М., 1959, с. 324—341.
 229. **Хлопин В. Г., Пасвик М. А.** Миграция урана и радия в пределах Главной жилы Тюямуянского месторождения. — «Тр. по изучению радия и радиевых руд», 1928, т. 3, с. 105.
 230. **Холодов В. Н., Лисицин А. К., Комарова Г. В., Кондратьева И. А.** Об эпигенетической зональности уранового оруденения в нефтеносных карбонатных породах. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1961, № 11, с. 50.
 231. **Хрущов Н. А., Щербина В. В.** Молибден. — В кн.: Металлы в осадочных породах. М., 1965, с. 313.
 232. **Чалов П. И.** О механизме образования неравновесных соотношений между естественными радиоактивными изотопами в уране и торийсодержащих природных соединениях. — «Атомная энергия», 1969, т. 27, с. 26—31.
 233. **Чалов П. И., Меркулова К. И.** Сравнительная скорость окисления атомов U^{234} и U^{238} в некоторых минералах. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 167, № 3, с. 669.
 234. **Чалов П. И., Меркулова К. И.** Изучение возможности управления процессом разделения атомов U^{234} и U^{238} путем внешнего окисления урана, содержащегося в природных соединениях. — «Геохимия», 1969, № 2, с. 225.
 235. **Чалов П. И., Мусин Я. А.** О некоторых закономерностях нару-

- шения радиоактивного равновесия в урановых минералах и рудах. — В кн.: Вопросы рудной радиометрии. М., 1962, с. 213.
236. Чалов П. И., Мусин Я. А., Тузова Т. В., Меркулова К. И. Изотопное смещение между U^{235} и U^{238} во вторичных урановых минералах некоторых месторождений гидротермального типа. — «Атомная энергия», 1965, т. 19, с. 82.
 237. Чалов П. И., Тузова Т. В., Мусин Я. А. Изотопное отношение U^{234}/U^{238} в природных водах и его использование для ядерной геохронологии. — «Геохимия», 1964, № 5, с. 404.
 238. Чердынцев В. В. Об изотопном составе радиоэлементов в природных объектах в связи с вопросами геохронологии. — В кн.: Труды 3-й сессии комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., 1955, с. 175.
 239. Чердынцев В. В. Уран-234. М., 1969.
 240. Чердынцев В. В., Казачевский И. В., Кислицына Г. И. и др. Неравновесный уран в карбонатных отложениях и определение их возраста. — «Геохимия», 1966, № 2, с. 139.
 241. Чердынцев В. В., Малышев В. И., Соколова З. А. и др. Изотопный состав урана и тория в зоне гипергенеза. — «Геохимия», 1964, № 5, с. 399.
 242. Черепнин В. К. Геохимия и типы месторождений урана. Томск, 1972.
 243. Черников А. А. Об условиях образования натроотенита. — В кн.: Вопросы геологии урана. М., 1957, с. 78.
 244. Черников А. А. Гипергенная зональность на сульфидно-урановых месторождениях и причины ее возникновения. — В кн.: Вопросы геохимии. Сб. III. Тр. ИГЕМ, М., 1962, с. 162.
 245. Шалмина Г. Г., Малясова З. В., Кривонуцкая Л. М. и др. Некоторые особенности поведения урана, радия, тория и калия в корках выветривания каолинового типа. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 51.
 246. Шарков Ю. В., Райков Н. С. Поиски выходящих на поверхность (легко открываемых) месторождений урана. — В кн.: Методы поисков урановых месторождений. М., 1969, с. 296.
 247. Шведов В. П., Патин С. А. Радиоактивность океанов и морей. М., 1968.
 248. Шеперин Г. М., Ветров А. Г., Соколов Г. Г. и др. Опыт районирования территории поисков месторождений урана по геохимическим ландшафтам. — В кн.: Методы рудной геофизики. Вып. 9. Л., 1970, с. 91—97.
 249. Шиловский П. П., Сидельникова В. Д. Геохимические ассоциации и зональное строение уран-селеновых рудных тел в песчанниках красноцветной толщи. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 273.
 250. Шмариович Е. М. Концентрации редких элементов, связанные с кислородной пластовой зональностью водоносных горизонтов. — В кн.: Состояние и задачи советской литологии. М., 1970.
 251. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., 1968.
 252. Щербаков Д. И. Успехи изучения урановых месторождений. — В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., 1966, с. 5—18.
 253. Щербина В. В. Поведение урана и тория в условиях сульфатно-карбонатной и фосфатной сред зоны гипергенеза. — «Геохимия», 1957, № 6, с. 493—509.

254. Щербина В. В. Геохимия урана в зоне окисления. — В кн.: Основные черты геохимии урана. М., 1963, с. 220.
255. Щербина В. В. Интенсивность миграции рудных элементов в зонах окисления сульфидных месторождений. Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов СССР. М., 1971, т. 11, с. 895.
256. Щербина В. В., Наумов Г. Б. Основные особенности урана, определяющие его геохимию. — В кн.: Основные черты геохимии урана. М., 1963, с. 5—26.
257. Щеточкин В. Н. Изменения углекисло-битумного типа на урановых месторождениях пластовой кислородной зональности. — «Литология и полезные ископаемые», 1970, № 4, с. 92—101.
258. Юргенсон Г. А., Максимов С. С., Бородин В. П. и др. Кора выветривания на гранитоидах фундамента Балейского грабена. — «Зап. Забайкальск. фил. Географ. об-ва СССР», 1970, вып. 49, с. 74—78.
259. Яковлева М. Н., Ковалевский А. Л. Биогеохимическая съемка. — В кн.: Методы поисков урановых месторождений. М., 1969, с. 231—248.
260. Adler H. H. The conceptual uranium ore roll and its significance in uranium exploration. — «Econ. Geol.», 1964, v. 59, No. 1, p. 46—53.
261. Adler H. H. Interpretation of Colour Relations in Sandstone as a Guide to Uranium Exploration and Ore Genesis. Uranium Exploration Geology. Proc. of a Panel. Vienna, 13—17 April, 1970. IAEA, Vienna 1970, p. 331.
262. Blanchard R. L. U^{234}/U^{238} ratios in coastal waters and calcium carbonates. — «J. Geophys. Res.», 1965, v. 70, No. 16, p. 4055.
263. Cobb J. C., Kulp J. L. Isotopic geochemistry of uranium and lead in the Swedish kolm and its associated shale. — «Geochim. et cosmochim. acta», 1961, v. 24, No. 3/4, p. 226.
264. Coppens R., Durand G., Jurain G. Equilibre et disequilibre radioactifs dans les mineraux et les roches. — «Sci. terre», 1965, v. 10, No. 2, p. 107.
265. Coulomb R. Dispersion des radioelements de la famille uranium-radium dans les laux naturelles. — «Bull. Soc. franc. mineral et cristallogr.», 1955, № 1—3, p. 78.
266. Doe B. R., Newell M. F. Isotopic composition of uranium in zircon. — «Amer. Mineralogist», 1965, v. 50, No. 5—6, p. 613.
267. Dooley J. R., Tatsumoto M., Rosholt J. N. Radioactive disequilibrium studies of roll features, Shirley Basin, Wyoming. — «Econ. Geol.», 1964, v. 59, No. 4, p. 586.
268. Dooley J. R., Granger H. C., Rosholt J. N. U^{234} fractionation in the sandstone-type uranium deposits of the Ambrosia Lake district, New Mexico. — «Econ. Geol.», 1966, v. 61, No. 8, p. 1362.
269. Finch W., Warren J. Geologic of Epigenetic Uranium Deposits in Sandstone in the United States. — «U.S. Geol. Sur. Prof. Paper», 1967, No. 538.
270. Fischer R. P. Vanadium-uranium deposits of the Rifle Creek area, Garfield Country, Colorado. — «U.S. Geol. Surv. Bull.», 1960, v. 1101, p. 52.
271. Fischer R. P. Similarities, Differences and Some Genetic Problems of the Wyoming and Colorado Plateau Types of Uranium Deposits in Sandstone. — «Econ. Geol.», 1970, v. 65, No. 7, p. 778.
272. Fischer R. P., Stewart J. H. Copper, Vanadium and Uranium De-

- posits in Sandstone. Their Distribution and Geochemical Cycles.—*«Econ. Geol.»*, 1961, v. 56, No. 3, p. 509.
273. **Foa E.** Minor constituents and trace elements in Negev phosphate rocks.—*«Nature»*, 1958, v. 181, No. 4624, p. 1676.
 274. **Fyn E., Karlik B., Petterson H., Rona E.** Radioactivity of sea water.—*«Nature»*, 1939, v. 143, No. 3616, p. 275—276.
 275. **Gabelman J. W., Jamg G. K., Ealy G. K.** Ambrosia Lake — New Mexico's Newest Bonanza.—*«Mines Mag.»*, 1956, v. 46, No. 3, p. 58.
 276. **Goldberg E. D., Koide M.** Geochronological studies of deep-sea sediments by the ionium/thorium method.—*«Geochim. et cosmochim. acta»*, 1962, v. 26, No. 7, p. 417.
 277. **Granger H. C.** Localisation and control of uranium deposits in the San Juan Basin Mineral Belt.—*«U.S. Geol. Surv. Prof. paper»*, 1968, No. 600—B, p. 60—70.
 278. **Gruner J. W.** Concentration of Uranium in Sediments by Multiple Migration — Accretion.—*«Econ. Geol.»*, 1956, v. 51, No. 6, p. 495.
 279. **Harshman E. N.** Uranium ore rolls in the United States. Uranium Exploration Geology Proceedings of a Panel. Vienna, 13—17 April 1970. IAEA, Vienna, 1970, p. 219.
 280. **Hem J. D.** Stability field — diagrams as aids in iron chemistry studies.—*«J. Amer. Water Works Assoc.»*, 1961, v. 53, No. 2, p. 211—232.
 281. **Hostetler P. B., Garrels R. M.** Transportation and Precipitation of Uranium and Vanadium at Low Temperatures with Special Reference in Sandstone-Type Uranium Deposits.—*«Econ. Geol.»*, 1962, v. 57, No. 2, p. 137—167.
 282. **Isaak N., Picciotto E.** Ionium determination in deep-sea sediments.—*«Nature»*, 1953, v. 171, No. 4356, p. 742.
 283. **Kelley D. R., Kerr P. F.** Urano-Organic Ore of Temple-Mountain, Utah.—*«Bull. Geol. Soc. America»*, 1958, No. 6, p. 701.
 284. **Kenneth B. G.** Deposition of uranium in salt-pan basins.—*«U.S. Geol. Surv. Prof. Paper»*, 1960, No. 354-G.
 285. **Koide M., Goldberg E.** Uranium-234/uranium-238 ratios in sea water.—*«Progr. Oceanography»*, 1965, v. 3, p. 173.
 286. **Masters J. A.** Geology of the uranium deposits of the Jukachukai mountains area, northwestern Arizona.—*«Econ. Geol.»*, 1955, v. 50, No. 1, p. 111.
 287. **Miyake Y. e. a.** Content of uranium, radium and thorium in river waters in Japan. The Natural Radiation Environment. Chicago University Press, 1964.
 288. **Moore G. W.** Extraction of uranium from cold water solutions by coal and other materials.—*«Econ. Geol.»*, 1954, v. 49, No. 2, p. 170—176.
 289. **Phair G., Levine H.** Notes on the differential leaching of uranium, radium and lead from pitchblende in H_2SO_4 solutions.—*«Econ. Geol.»*, 1953, v. 48, No. 5, p. 358.
 290. **Richardson K. A.** Thorium, uranium and potassium in the Conway granite, New Hampshire, USA. The Natural Radiation Environment, Chicago University Press, 1963, No. 39.
 291. **Rosholt J. N.** Natural Radioactive Disequilibrium of the Uranium Series.—*«Geol. Surv. Bull.»*, 1959, No. 1084-A.
 292. **Rosholt J. N., Bartel A. J.** Systematic data for uranium, thorium and lead, Mountains Granit, Wyoming.—*«Earth and Planet Sci. Letters»*, 1969, v. 7, No. 2, p. 141.
 293. **Rosholt J. N., Butler A. R., Garner E. L., Shields W. R.** Isotopic

- fractionation of uranium in sandstone, Powder River Basin, Wyoming and Slick Rock district, Colorado. — «Econ. Geol.», 1965, v. 60, No. 2, p. 199.
294. **Rosholt J. N., Garner E. L., Shields W. R.** Fractionation of uranium isotopes and daughter products in weathered granite and uranium bearing sandstone. Wind River Basin Region, Wyoming. — «U.S. Geol. Surv. Res.», 1964, No. 501—B, p. 84.
295. **Rosholt J. N., Doe B. R., Tatsumoto M.** Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. — «Geol. Soc. Amer. Bull.», 1966, v. 77, No. 9, p. 987.
296. **Rosholt J. N., Ferreira C. P.** Fractionation of uranium isotopes and daughter products in uranium-bearing sandstone, Gas Hills, Wyoming. — «U. S. Geol. Surv. Bull.», 1965, No. 525—C, p. 58.
297. **Rosholt J. N., Harshman E. N., Shields W. R., Garner E. L.** Isotopic fractionation of uranium related to roll features in sandstone, Shirley Basin, Wyoming. — «Econ. Geol.», 1964 v. 59, No. 4, p. 570.
298. **Rosholt J. N., Tatsumoto M., Dooley J. R.** Radioactive Disequilibrium studies in sandstone Powder River Basin, Wyoming and Slick Rock District, Colorado. — «Econ. Geol.», 1965, v. 60, No. 3, p. 477.
299. **Robinson C. S., Rosholt J. N.** Relationship of uranium migration dates, geology and chemistry of the uranium deposits. — «Econ. Geol.», 1961, v. 56, No. 8, p. 1404.
300. **Stieff L. R., Stern T. W., Milkey R. G.** A preliminary determination of the age of some uranium ores of the Colorado Plateau by the lead-uranium method. — «U.S. Geol. Surv. Bull.», 1953, v. 271, p. 19.
301. **Shawe D. R., Granger H. C.** Uranium ore rolls — an analysis. — «Econ. Geol.», 1965, v. 60, No. 2, p. 240.
302. **Teh-Lung Ku.** Ratios $A_{U^{234}}/A_{U^{238}}$ of deep-sea sediments. — «Trans. Amer. Geophys. Union», 1964, v. 45, No. 1.
303. **Thurber D. L.** Anomalous U^{234}/U^{238} in nature. — «J. Geophys. Res.», 1962, v. 67, No. 11, p. 4518.
304. **Thurber D. L.** Natural variations in the ratio of U^{234} to U^{238} . Radioactive dating, JCSU, Vienna, 1963, p. 113.
305. **Thurber D. L.** The concentrations of some natural radioelements in the waters of the Great Basin. — «Bull. Volianologique, Napoli», 1965, v. 28, p. 1.
306. **Zitting R. T. e. a.** Geology of the Ambrosia Lake area uranium deposits, Mc Kinley County, New Mexico. — «Mines. Mag.», 1957, No. 3, p. 47.
307. **Vickers R. C.** Alteration of sandstone as a guide to uranium deposits and their origin, northern Black Hills, South Dakota. — «Econ. Geol.», 1957, v. 52, p. 599.
308. **Volchok H. L., Kulp J. L.** The ionium method of age determination. — «Geochim. et cosmochim. acta», 1957, v. 11, No. 4, p. 219.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Введение	5

Часть I.

ОБЩАЯ ГЕОХИМИЯ УРАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

<i>Глава 1. Физико-химические свойства урана, определяющие его гипергенную миграцию</i>	9
Четырехвалентный уран	11
Шестивалентный уран	13
Окислительно-восстановительные реакции урана	18
<i>Глава 2. Уран в горных породах и минералах</i>	21
Кларк урана в земной коре и кларки его концентрации в системах земной коры	21
Формы нахождения урана в горных породах, урановые минералы	25
<i>Глава 3. Биогенная миграция урана</i>	30
Уран в растениях. Коэффициент биологического поглощения	31
Уран в организмах животных	33
Причины низкого содержания урана в живом веществе	34
Уран в микроорганизмах	35
Биогеохимический метод поисков урановых месторождений	35
<i>Глава 4. Общие черты водной миграции урана в зоне гипергенеза</i>	37
Некоторые свойства подземных вод	37
Основные обстановки водной миграции урана, геохимические барьеры и зоны выщелачивания	41
Интенсивность водной миграции урана	45

Глава 5. Выщелачивание и перенос урана	48
Выщелачивание урана из минералов и пород	48
Формы переноса урана	53
Глава 6. Осаждение урана из природных вод	55
Уран и органические вещества	56
Уран и железо	67
Уран и сульфиды железа	68
Адсорбция уранила	72
Другие процессы осаждения	73
Глава 7. Уран в ландшафтах и глубинных процессах выветривания	75
Зоны окисления и цементации урановых месторождений (общие особенности)	75
Ореолы и потоки рассеяния урановых месторождений	81
Геохимия ландшафта и районирование территории по условиям поисков урановых месторождений	84
Водные ореолы рассеяния	85
Уран во влажных тропиках	88
Уран в древней коре выветривания	91
Уран в таежных и тундровых ландшафтах	94
Уран в ландшафтах широколиственных лесов	106
Уран в условиях высокогорного, сильно расчлененного рельефа и влажного климата	107
Уран в сухих степях и пустынях	108
Уран в семиаридных ландшафтах (лесостепных, северных степях)	119
Глава 8. Уран в морях и океанах	121
Глава 9. Радиоактивные семейства ^{238}U и ^{235}U в зоне гипергенеза	125
Основные факторы нарушения радиоактивного равновесия в радиоактивных семействах ^{238}U и ^{235}U	127
Некоторые общие закономерности распределения радиоактивных изотопов в зоне гипергенеза	136
Радиоактивные изотопы в процессах изменения коренных пород	138
Радиоактивные изотопы в процессах изменения урановых месторождений	145

Часть II.

ГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

Глава 10. Понятие о геохимии месторождения	154
Глава 11. Типы экзогенных месторождений урана	160
Сингенетические месторождения	164
Экзодиагенетические месторождения	166
Эпигенетические месторождения	169

Глава 12. Эпигенетические инфильтрационные месторождения	175
Месторождения, связанные с горизонтами пластовых вод («пластовая подгруппа»)	175
Месторождения, связанные с трещинными водами («трещинная подгруппа»)	191
Глава 13. Эпигенетические анагенные месторождения	192
Глава 14. Физико-химические условия рудообразования	200
Глава 15. Элементы — спутники урана	207
Глава 16. Радиогеохимические особенности некоторых типов экзогенных эпигенетических месторождений урана	214
Возраст оруденения, источники урана и условия нарушения радиоактивного равновесия	214
Радиоактивные изотопы в ураноносных торфяниках	220
Радиоактивные изотопы в приповерхностных аккумуляциях урана пустынных ландшафтов	222
Радиоактивные изотопы в рудных залежах типа ролл	228
Глава 17. Историческая геохимия урана	238
Глава 18. Уран в ноосфере	251
Заключение	255
Список литературы	261

*Людмила Сергеевна Евсева,
Александр Ильич Перельман,
Константин Ефимович Иванов*

Геохимия урана в зоне гипергенеза

Редакторы *Е. И. Панасенкова* и *Г. М. Пчелинцева*
Художественный редактор *А. Т. Кирьянов*
Художник *Н. Я. Вовк*
Технический редактор *А. Л. Гулина*
Корректор *Н. М. Загудаева*

Сдано в набор 19/IV 1974 г. Подписано к печати 5/IX 1974 г. T-14847.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1. Усл. печ. 14,7. Уч.-изд. л. 16,11.
Тираж 1030 экз. Зак. изд. 69242. Зак. тип. 960. Цена 1 р. 82 к.

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.