

**К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ ВТОРИЧНЫХ ОРЕОЛОВ
РАССЕЯНИЯ В УСЛОВИЯХ ГУМИДНОГО КЛИМАТА
И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПОИСКОВ
УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.**

П. С. ДОЛГУШИН, В. К. ЧЕРЕПНИН, И. Н. ИЛЬИН, В. Г. ПАХОМОВ

(Представлена профессором А. М. Кузьминым)

Применение геохимических методов для поисков урановых месторождений в горно-таежной местности в условиях гумидного климата требует знания особенностей формирования вторичных ореолов рассеяния урана и сопутствующих ему элементов — элементов-спутников. Как показывает опыт работ, в ряде случаев, возможно достаточно уверенно рассматривать вторичные ореолы урана, мышьяка, свинца и молибдена как основание для постановки поискового бурения с целью обнаружения на глубине гидротермальной урановой минерализации.

Площадь, на которой производились исследования, сложена эффузивно-осадочными породами нижнего палеозоя, прорванными гранодиоритовым массивом, трансгрессивно перекрытым красноцветными отложениями девона. Гранодиориты в свою очередь интродуцированы штоковыми дайкообразными телами аляскитовых гранитов. Первичная рудная минерализация локализуется, главным образом, в трещинах оперения субмеридиональных разломов, прослеживающихся вдоль контакта массива, и развита в кембрийских мраморах, пронизанных дайками лампрофиров.

Район характеризуется гумидным климатом (средняя годовая температура около 0°). Рельеф достаточно расчлененный, но отличается мягкими формами с интенсивным развитием растительного покрова. Питание подземных вод осуществляется, главным образом, за счет инфильтрации атмосферных осадков, выпадающих до 800 мм в год. Режим подземных вод тесно связан с климатическими условиями, тип режима — промывной. Зона окисления развита до глубины 50—80 м, иногда опускается вдоль тектонических структур до глубины 120—230 м.

Количество осадков и температура определяют степень концентрации растворов, циркулирующих в зоне просачивания и истечения [2, 5, 6, 7] и, тем самым, широту и проработанность зоны окисления. Гидрохимическая обстановка показывает, что в данном случае мы имеем дело с крайне разбавленными, слабоминерализованными, достаточно активными растворами гидрокарбонатно-кальциевого состава с общей минерализацией до 300 мг/л. Среда — от слабо кислой до слабо щелочной (рН = 6,6—7,5). Присутствуют: CO₂ — до 5 мг/л, Са — до 70 мг/л, Mg — до 17 мг/л, Na + К — до 3 мг/л, сульфат — ион от 4 до 8 мг/л. Кроме того в водах установлены: мышьяк — ион от 3 · 10⁻⁵ до 3 · 10⁻³ г/л; молибден — от 5 · 10⁻⁵ до 2 · 10⁻⁴ г/л; свинец — от 1 · 10⁻⁵ г/л; цинк от 3 · 10⁻⁴

до $5 \cdot 10^{-3}$ г/л; хром — от $1 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ г/л; также цирконий, иттрий, иногда бор.

Ниже делается попытка представить основные черты геохимии урана и его элементов — спутников: мышьяка, молибдена и свинца, характерные для рассматриваемых условий.

У р а н. Высокая миграционная способность в окислительной среде и низкая в восстановленной является характерной особенностью урана, определяющей его поведение в зоне гипергенеза.

Единственным первичным урановым минералом в описываемом случае является урановая смолка, встречающаяся в виде мельчайших микроскопических выделений в черном кремнисто-карбонатном агрегате. Гипергенные минералы представлены урановыми чернями.

В условиях влажного климата гидрокарбонатно-кальциевые воды со слабощелочной или со слабокислой реакцией являются крайне благоприятной средой для растворения первичных окислов урана [1,8]. Присутствие свободного кислорода и уголекислоты резко повышает растворимость указанных соединений и обеспечивает перевод урана в форме различных соединений в раствор.

Таковыми соединениями, вероятно, будут уранилкарбонатные комплексы в виде ионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ — так как они в соответствии с данными Г. Б. Наумова должны быть наиболее устойчивыми соединениями при $\text{pH} = 6,2-7,5$, резко доминирующем положении гидрокарбонат-иона (200—300 мг/л), и свободной уголекислоты (до 50 мг/л), незначительном содержании сульфат-иона (4—8 мг/л) [4].

В то же время в условиях активного водообмена и широкого развития в рудах черней возможно нахождение урана в водных растворах и в виде механической взвеси. Кроме этого следует иметь в виду, что при обилии влаги и разлагающихся растительных остатков могут возникать значительные количества органических кислот, также способствующих растворению первичных урановых минералов. Образующиеся в подобных условиях сложные комплексные легко растворимые урано-гуматные соли по мнению В. В. Щербины [8] устойчивее, чем простые соли уранила, поэтому они обладают гораздо большей подвижностью, способствуя выносу урана. Этим на наш взгляд и объясняется заметное ослабление вторичных ореолов рассеяния урана в делювиальных образованиях над выходами рудных тел. Сказанное иллюстрируется результатами многочисленных анализов проб из рыхлых образований и коренных пород, отобранных как над выходами рудных тел, так и непосредственно в пределах рудных структур (табл. 1).

Образование вторичных ореолов рассеяния в условиях карбонатной среды происходит, главным образом, за счет процессов адсорбции урана гидроокислами железа. По-видимому, с этим и следует связывать отмеченный факт (табл. 1) резко повышенного содержания урана в интенсивно лимонитизированных коренных породах. Л. Б. Колядин и Д. С. Николаев [3] указывают, что соосаждение микроконцентрации урана с гидратом железа в случае присутствия ионов CO_2 — будет происходить при $\text{pH} = 2-6,6$. При больших значениях pH происходит образование уранил-карбонатного комплекса. Действительно, сам факт нахождения лимонита указывает на существование в период его осаждения кислой реакции, а значит условий благоприятных для соосаждения с ним урана. В случае длительной обработки таких лимонитов гидрокарбонатно-кальциевыми водами pH повышается до 6,5—7,5, при этом уже происходит не накопление, а постепенный вынос урана. Очевидно, наряду с процессами образования устойчивых урано-гуматных соединений в растворе в приповерхностных условиях идет непрерывный процесс выноса урана в форме уранил-карбонатных комплексов. Этим,

вероятно, и объясняется пониженное содержание урана в делювиальных образованиях.

Даже при наличии в водах мышьяка и молибдена связывание урана в форме арсенатов и молибдатов не происходит, так как образование последних возможно только в кислой среде и из кислых растворов.

Таблица 1

Место взятия пробы	Глубина отбора (в м)	Содержание элементов			
		Уран п. 10 ⁻⁴	Свинец п. 10 ⁻³	Мышьяк п. 10 ⁻³	Молибден п. 10 ⁻⁴
Почвенно - растительный слой	0,2—0,3	2,5	2,0	3,5	10,5
Делювиальные образования (над карбонатными породами)	0,3—0,5	2,1	1,85	4,9	1,0
Элювиальные образования (над карбонатными породами)	1—2	2,2	2,0	10,0	1,0
Коренные породы не оже- лезненные (над слепыми рудными телами в мраморах)	2,5—3	1,85	1,2	12,5	1,0
Коренные породы интен- сивно лимонитизированны (выходы рудных тел) сред мраморов)	2,5—3	6,4	2,6	150,0	4,2
Среднее содержание ме- таллов в рыхлых образова- ниях площади (геохимиче- ский фон)	0,3+0,5	0,0	1,2	1,0	1,0

Вместе с тем, в случае присутствия свободного свинца в рудах или вмещающих породах, первыми продуктами окисления урановой смолки в начальной стадии могут быть уранаты свинца типа кюрита, фурмарьерита, образующиеся при гидратации настурана в щелочных условиях (рН = 7,5—8). Однако для рассматриваемых условий характерна практически нейтральная среда, в которой образование уранатов свинца мало вероятно. В то же время, если бы такие соединения и возникли в начале процесса окисления, то в условиях промывного режима вод и карбонатной среды они бы быстро распались с образованием устойчивого карбоната свинца (церуссита) и комплексного уранил-карбонатного аниона, в форме которого, как отмечалось выше, уран легко мигрирует. В этом очевидно и кроется причина отсутствия, помимо черней, каких-либо вторичных минералов урана в зоне гипергенеза описываемой территории.

Обстановка для образования кальциевого фосфата урана (отенита) и медного уранат-фосфата (торбернита) также мало благоприятна, так как для этого нужна щелочная среда и заметное количество фосфора и меди. Видимо не следует здесь ожидать образования и арсенатов урана, так как последние, напротив, отлагаются только в условиях кислой среды.

Мышьяк. Высокое содержание мышьяка в продуктах гидротермальной деятельности, а также преимущественное проявление его в са-

мородном виде составляет характерную черту нашей первичной минерализации.

Полевые наблюдения показывают, что в условиях слабощелочной среды и обилия слабо минерализованных грунтовых вод основным продуктом изменения самородного мышьяка является скородит. Последний, несмотря на достаточно хорошую устойчивость в зоне гипергенеза, при длительной обработке поверхностными водами разрушается, что в случае отсутствия осадителей, как это имеет место в нашем примере, будет сопровождаться энергичным выносом мышьяка. Правда, местами присутствие заметных количеств в рудах или вблизи них свинецсодержащих минералов приводит к образованию устойчивых арсениатов свинца типа миметизита или бедантита.

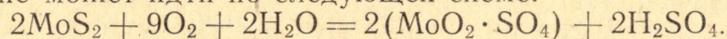
Интересно отметить, что несмотря на присутствие в гипогенных рудах цинка (в форме сфалерита), арсениатов цинка в зоне окисления не встречено. Это объясняется, по-видимому, их, неустойчивостью в гипергенных условиях и интенсивным выносом в виде диссоциированных молекул Zn^{2+} и ASO_4^{2-} . При этом анион мышьяка образует со свинцом арсениат свинца. Этим, очевидно, в наших условиях объясняется отсутствие вторичных ореолов цинка, и наоборот, наличие пространственно совпадающих ореолов свинца и мышьяка. Поведение мышьяка, освобождающегося при окислении арсенопирита, реальгара и аурипигмента, встречающихся в первичных рудах, практически аналогичное описанному выше.

В целом, в рассматриваемой геолого-гидрохимической обстановке можно ожидать, что мышьяк в зоне окисления будет в значительной мере рассеиваться, вторичные ореолы будут сильно ослаблены и присутствие его в почвах и делювиальных образованиях может быть установлено только высоко чувствительными методами.

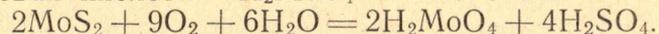
Повышенные концентрации мышьяка, в 10 и более раз превышающие его среднее содержание в породах отмечаются только в элювиальных образованиях и коренных породах над выходами рудных тел и непосредственно в рудных структурах (табл. 1) Минералогически он представлен арсениатами свинца.

Таким образом, при определенных условиях, наличие арсениатов свинца в зоне гипергенеза можно рассматривать, как указатель на наличие урановых руд на глубине. Следовательно при поисках гидротермальных урановых месторождений в условиях гумидного климата проведение работ, связанных с установлением вторичных ореолов мышьяка, как нам кажется, нужно считать обязательным.

Молибден. Нередко в первичных рудах широким развитием пользуются молибденсодержащие минералы — молибденит и иордизит, причем, второй чаще бывает парагенным со смолкой. Какого-либо существенного различия в поведении обоих минералов при процессах окисления не наблюдается. В том и другом случае водяно-воздушное окисление может идти по следующей схеме:



Вполне вероятно, что при окислении иордизита возникает и молибденовая кислота — H_2MoO_4 по схеме:



Молибденовая кислота и соединение $MoO_2 \cdot SO_4$ в условиях слабокислой или слабощелочной среды достаточно устойчивы и при отсутствии в водах восстановителей молибден будет в форме указанных соединений выноситься за пределы месторождений и рассеиваться. Присутствие молибдена в этих условиях можно фиксировать только при гидрохимическом опробовании выходов подземных вод. Переход его в раствор не зависит от степени сульфатности вод и от концентрации водородных

ионов при $\text{pH} = 6,2 - 8,5$, а зависит, главным образом, от содержания в воде бикарбоната кальция, присутствие которого приводит к выпадению молибдена из раствора в виде молибдата кальция; $\text{MoO}_2 \cdot \text{SO}_4 + \text{Ca} (\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ или $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{Ca} (\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaMoO}_4 + 2\text{H}_2\text{CO}_3$.

Эта реакция, наиболее вероятная на наш взгляд, приводит к заметному ослаблению водных ореолов молибдена и образованию вторичных ореолов рассеяния в почвах.

В случае присутствия в рудах гипогенных минералов свинца, дающих в зоне окисления наиболее устойчивые комплексы не только с мышьяком, но и с молибденом, можно ожидать образования молибдата свинца — вольфенита. Действительно, развитие в отдельных случаях пространственно совпадающих вторичных ореолов свинца и молибдена над рудными телами подтверждает совместное нахождение этих элементов, возможно в форме молибдатов свинца.

Наличие в водах железа или его гидроокиси неизбежно приводит к образованию ферримолибдита — минерала наиболее устойчивого в условиях гидрокарбонатно-кальциевых вод при $\text{pH} = 6,5 - 7,5$. Однако при длительном воздействии бикарбонатных растворов ферримолибдит гидролизуеться с образованием лимонита и молибденовой кислоты по схеме: $2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{MoO}_4$.

За счет молибденовой кислоты, как мы уже видели, произойдет образование повеллита или в соответствующих условиях — вольфенита.

Следовательно, в случае нахождения в урановых рудах гипогенной минерализации молибдена в форме молибденита или иордизита, в зоне гипергенеза следует ожидать образование повеллита, а в случае присутствия в рудах заметного количества свинца — вольфенита. В последнем случае вторичные ореолы свинца и молибдена должны пространственно совпадать.

Следует иметь в виду, что при окислении молибденита из кварцевых жил, кварцитов и скарнов также могут сформироваться вторичные ореолы молибдена, однако они, как правило, будут находиться вне всякой связи с ореолами свинца.

Таким образом, наличие ореолов только молибдена не может являться указателем на первичную урановую минерализацию, в то время как обнаружение тех же ореолов молибдена совместно с ореолами свинца и мышьяка позволяет предполагать наличие на глубине уранового оруденения гидротермального типа.

С в и н е ц. Галенит представляет собой довольно распространенный минерал первичных руд. Некоторое количество его часто бывает парагенным с урановой смолкой. В условиях промывного режима и длительного действия гидрокарбонатно-кальциевых вод конечным продуктом изменения галенита является церуссит, обычно встречающийся в тонкой смеси с лимонитом.

Несмотря на высокую устойчивость церуссита в подобной обстановке, наблюдения показали некоторое обеднение свинцом делювиального слоя на глубине 0,3—0,5 м (табл. 1). Возможно, это следует связывать с деятельностью органических соединений, сообщающих свинцу определенную подвижность в условиях длительного и энергичного промывания.

Присутствие в описываемом случае, в водах гипергенеза мышьяка, как уже указывалось, приводит к образованию арсениатов свинца типа миметизита ($2\text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и бедангита ($2\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Образование этих минералов, по-видимому, следует связывать с воздействием мышьяксодержащих растворов на церуссит.

В случае присутствия в первичных рудах молибдена, наряду с развитием вторичных ореолов свинца будет происходить формирование пространственно с ними совпадающих ореолов молибдена, что и было отмечено выше.

Из изложенного следует, что изучение вторичных ореолов свинца при поисках гидротермальных урановых месторождений обязательно. Причем, особое внимание следует обращать на связь этих ореолов с ореолами мышьяка и молибдена.

Таким образом, в условиях гумидного климата, при наличии слабощелочной, нейтральной или слабокислой среды ($\text{pH} = 6,6-7,2$), гидрокарбонатно-кальциевых слабо минерализованных вод в карбонатных породах следует ожидать достаточно проработанную зону окисления на выходах урановых рудных тел и формирование на участках развития гидроокислов железа резко ослабленных вторичных ореолов урана, однако достаточно четко фиксирующихся современными методами анализа.

Наличие урановых ореолов, а также пространственно совпадающих с ними вторичных ореолов мышьяка и свинца, свинца и молибдена должно указывать на возможность обнаружения на глубине первичных урановых руд с сульфидами молибдена (иордизитом), мышьяком и галенитом.

В то же время отсутствие ореолов мышьяка и молибдена или одного из двух элементов следует рассматривать, как указатель на мономинеральный характер первичного оруденения, возможно с незначительной примесью свинца и не может явиться основанием для прекращения поисковых работ на уран на таких участках.